INSTITUTUL POLITEHNIC „GH. ASACHI" IAŞI
Facultatea de Chimie Industrială

# LUCRĂRI PRACTICE ŞI PROBLEME DE CHIMIE

pentru studenţii anilor I ai facultăţilor de tehnologia construcţiilor de maşini şi de mecanică

Iaşi — 1991

INSTITUTUL POLITEHNIC "GH. ASACHI" IASI
Facultatea de chimie industrială

# LUCRARI PRACTICE SI PROBLEME DE CHIMIE

pentru studenţii anilor I ai facultăţilor de tehnologia construcţiilor de maşini şi de mecanică

IASI - 1990

Indrumarul a fost elaborat pe baza programei analitice a cursului de chimie, predat studenţilor din anii I ai facultăţilor de tehnologia construcţiilor de maşini şi de mecanică, stabilită la cel de-al IV-lea schimb de experienţă al titularilor acestei discipline, care a avut loc la Institutul politehnic "Gh. Asachi" din Iaşi, in zilele de 9 şi 10 noiembrie 1988.

Multiplicarea a fost aprobată de Ministerul Invăţămîntului prin planul intern de tipărituri pe anul 1989.

Manuscrisul a fost analizat şi aprobat de colectivul Catedrei de chimie generală de la Facultatea de chimie industrială a Institutului politehnic "Gh. Asachi" din Iaşi.

Referenţi ştiinţifici:

Prof.dr.doc.ing. VASILE ABABI
Prof.dr.ing. VASILE MERTICARU
Conf.dr.chim. NICOLAE BILBA

## Colectivul de autori

Prof.dr.ing. GHEORGHE MIHĂILĂ, Institutul politehnic "Gh. Asachi" din Iaşi;

Conf.dr. ELENA VERMEŞAN, Institutul politehnic din Cluj - Napoca;

Conf.dr. CONSTANTIN LUCA, Institutul politehnic "Gh. Asachi" din Iaşi;

Conf.dr. PETRU ONU, Institutul politehnic "Gh. Asachi" din Iaşi;

Prof. dr. GAVRIL NIAC, Institutul politehnic din Cluj-Napoca;

Conf.dr.ing. GHEORGHE DUMITRU, Universitatea din Sibiu;

Sef.lucr. OCTAV PÍNTEA, Institutul de petrol şi gaze din Ploieşti.

# P r e f a ţ ă

Indrumarul intitulat "Lucrări practice şi probleme de chimie" se adresează studenţilor din anul I,ai facultăţilor de tehnologia construcţiilor de maşini şi mecanică,curs de zi şi seral.

Structura şi obiectul îndrumarului are la bază tematica cursului de chimie,ce se predă acestor studenţi în semestrul I şi are drept scop îmbunătăţirea activităţii de învăţare a chimiei prin lucrări practice şi probleme, urmînd o programă unitară. Prin conţinutul său, îndrumarul dă posibilitatea studenţilor să-şi însuşească numeroase noţiuni teoretice şi practice, precum şi tehnica rezolvării de probleme, făcîndu-le mai accesibil cursul de chimie.

Indrumarul constă dintr-un număr de 39 lucrări practice , grupate în nouă capitole, precedate de măsuri de tehnica sucurităţii muncii, norme de prevenire şi stingerea incendiilor şi instrucţiuni de lucru în laboratorul de chimie. La sfîrşitul fiecărui capitol s-au prezentat probleme rezolvate şi probleme propuse. Lucrările practice şi problemele se referă la soluţii, termodinamică şi cinetica chimică, electrochimie, coroziunea şi protecţia anticorozivă a metalelor, compuşi macromoleculari, combustibili şi lubrifianţi. Tot în acest îndrumar, apare pentru prima dată un capitol ce cuprinde lucrări demonstrative pentru cursul de chimie. Este vorba de unele experienţe interesante, atractive şi uşor de realizat în timp scurt, cum ar fi: reacţia aluminotermică, explozia termică, pile locale în coroziune, policondensarea liniară, modelarea la calculator a unei reacţii simple, modelarea la calculator a exploziei termice etc.

Fiecare capitol este prevăzut cu cîteva noţiuni introductive, în care sînt prezentate principalele aspecte teoretice ale tematicii şi importanţa acestora, urmate de lucrările practice şi probleme rezolvate şi propuse.

La selectarea lucrărilor practice s-a avut în vedere şi baza materială a laboratoarelor noastre, astfel încît, lucrările să poată fi executate de toate grupele de studenţi, la un nivel teh-

nic şi ştiinţific ridicat şi în deplină securitate a muncii.

Referatele lucrărilor practice constau dintr-o prezentare foarte concisă a temei, descrierea aparaturii folosite, modul de lucru, înregistrarea şi interpretarea rezultatelor. Redactarea acestora s-a făcut pe baza unei bibliografii recente şi pe baza experienţei proprii a autorilor.

Anexele de la sfîrşitul îndrumarului, fiind în strînsă legătură cu lucrările practice cît şi cu problemele propuse, vin mult în sprijinul studenţilor, prin datele ce le cuprind, evitîndu-se consultarea tabelelor de specialitate.

Autorii sînt deosebit de recunoscători referenţilor ştiinţifici pentru sugestiile şi indicaţiile date pe parcursul elaborării prezentului îndrumar.

Fiind prima ediţie, elaborată prin colaborarea mai multor titulari din centre universitare diferite, autorii sînt convinşi că lucrarea poate suferi îmbunătăţiri ulterioare, fapt pentru care, toate observaţiile şi sugestiile cititorilor vor fi întîmpinate cu deosebită atenţie, recunoştinţă şi mult interes.

Iaşi, 11 iunie 1990

Autorii

# C U P R I N S

MASURI DE TEHNICA SECURITATII MUNCII, NORME DE PREVENIREA SI STINGEREA INCENDIILOR SI INSTRUCTIUNI DE LUCRU IN LABORATORUL DE CHIMIE.

In toate sectoarele de activitate din țara noastră, protecția muncii constituie o parte integrantă a procesului de muncă și este obligatorie în temeiul Legii nr.5 din 1965. Aceasta are drept scop, crearea celor mai bune condiții de muncă în vederea prevenirii accidentelor și a îmbolnăvirilor profesionale.

Măsurile de protecție a muncii se stabilesc prin norme de tehnica securității muncii pe locuri de muncă, mașini, utilaje, aparate, instalații, echipamente și procese tehnologice.

Conform art. 15 din Legea nr.5/1965 cu privire la protecția muncii,"Ministerul Educației și Invățămîntului va lua măsuri ca planurile de învățămînt și programele analitice ale cursurilor de calificare cu durată scurtă, ale școlilor profesionale și școlilor tehnice, precum și a institutelor de învățămînt superior să cuprindă cursuri speciale sau capitole de protecția muncii".

Ca membru al unui colectiv de muncă, orice persoană are îndatorirea, conform art. 20 din Codul Muncii de a respecta normele de protecție a muncii și de a contribui la preîntîmpinarea și înlăturarea oricăror situații care ar putea pune în primejdie viața, integritatea corporală sau sănătatea oamenilor, ori a bunurilor materiale.

In cadrul măsurilor de protecție a muncii un rol deosebit revine activității permanente de propagandă a tehnicii securității muncii, în vederea cunoașterii cît mai amănunțită, a legilor, decretelor și a normelor de prevenire și stingere a incendiilor (N.S.I.).

Laboratorul de chimie constituie un loc de muncă și instruire extrem de complex. Aici se execută lucrări experimentale, care prin specificul lor, determină posibilități diferite de accidentare, care, însă, pot fi evitate prin respectarea normelor de tehnica securității muncii.

<u>Accidentul de muncă</u> se definește a fi o vătămare a organismului, precum și intoxicația acută profesională, survenite în timpul procesului de muncă și care provoacă incapacitate de muncă de cel puțin o zi, invaliditate sau deces (H.C.M. nr.2896/4.01.1967).

Principalii factori de periculozitate care pot genera accidente sau îmbolnăviri profesionale sînt :

- operații cu lichide agresive ce provoacă arsuri;
- degajările de substanțe inflamabile;
- acțiunea curentului electric;
- acțiunea căldurii;
- zgomotul ;
- vibrațiile;
- degajări de substanțe toxice;
- exploziile datorate unor materiale explozive, unor amestecuri ce devin explozibile, sau datorită presiunilor înalte.

In mare parte acești factori de risc sînt evitați prin amenajarea și dotarea corespunzătoare a laboratorului de chimie și prin însușirea de către studenți a regulilor de protecție a muncii, specifice acestui laborator.

A. Măsuri de tehnica securității muncii

Inainte de a enumera principalele măsuri de tehnica securității muncii în activitatea de laborator, prezentăm, mai întîi, accidentele posibile și măsurile de prim ajutor.

A.1. Accidente

Categoriile mari de accidente care pot fi produse în laboratorul de chimie sînt următoarele :

Intoxicații. După modul în care se produc, acestea pot fi: intoxicații acute cauzate de pătrunderea unei substanțe toxice în organism în intervalul scurt de timp și într-o cantitate care depășește limita admisă; intoxicații cronice care rezultă în urma pătrunderii în organism, în timp îndelungat, în cantități mici a substanțelor toxice, substanțe care se acumulează.

Pătrunderea substanțelor toxice are loc prin aparatul respirator, prin inspirare de gaze, vapori, fum, ceață sau prin tubul digestiv și prin piele.

Pentru cunoașterea și prevenirea intoxicațiilor, recomandăm studierea Decretului nr. 466/1979 privind regimul produselor și substanțelor toxice.

Arsuri. După proveniență arsurile pot fi: arsuri termice, rezultate din contactul cu compuși fierbinți sau în urma aprinderii substanțelor inflamabile; arsuri chimice, rezultate din contactul cu substanțe caustice, acizi concentrați, brom etc.

Traumatisme. Prin lovire cu un corp solid se produc răni mai

mult sau mai puţin grave. Acest fel de accidente pot proveni din manevrarea greşită a aparatelor grele, a buteliilor, din explozii, din depozitarea materialelor în spaţiul de circulaţie al laboratoarelor etc.

Electrocutări. Contactul cu curent electric se poate produce datorită montării defectuoase a aparatelor electrice, adică fără legătură la pămînt, cu prize defecte, de cordoane neizolate etc. Cazuri frecvente de electrocutări în laboratoare se întîlnesc, mai ales atunci cînd, personal necalificat încearcă repararea unor aparate electrice sau a prizelor, fără a lua în prealabil măsurile de protecţie strict necesare.

Pentru prevenirea arsurilor, a traumatismelor şi a electrocutărilor, recomandăm studierea Decretului nr. 400/1981 pentru instituirea unor reguli privind exploatarea şi întreţinerea instalaţiilor, utilajelor şi maşinilor, întărirea ordinei şi disciplinei în muncă în unităţile cu foc continuu sau care au grad ridicat de pericol în exploatare.

In scopul prevenirii tuturor accidentelor enumerate mai sus, se pot lua o serie de măsuri, care privesc protecţia personală, manipularea corectă a aparatelor, a sticlăriei şi a substanţelor chimice. Protecţia personală se asigură cu ajutorul unui echipament adecvat şi anume: halat, şorţ de cauciuc, ochelari, măşti de gaze etc. Purtarea halatului este obligatorie pentru orice persoană care lucrează în laborator. Halatul trebuie să fie în permanenţă curat pentru a nu constitui el însuşi o sursă de substanţe toxice şi inflamabile.

## A.2. Măsuri de prim ajutor

La fiecare loc colectiv de muncă trebuie să se cunoască un minim de măsuri de prim ajutor şi, totodată, trebuie să se dispună de mijloacele necesare.

Primul ajutor în caz de intoxicaţii. Intoxicatul este scos din încăperea în care s-a produs intoxicarea şi este culcat într-o încăpere bine aerisită. Se vor înlătura hainele care îi pot deranja respiraţia şi cele care îi sînt îmbibate cu substanţe toxice. Dacă accidentatul nu respiră i se va face respiraţie artificială. In primele două ore de la intoxicarea prin înghiţire a substanţelor toxice, se va proceda astfel :

- în cazul bazelor, i se dă accidentatului să bea cît mai repede zeamă de lămîie sau oţet diluat (1:5), iar apoi lapte amestecat cu ou crud;

- în cazul acizilor, i se dă lapte amestecat cu ou şi magnezie calcinată.

Atenţie ! Nu se vor provoca vărsături la mai mult de două ore de la înghiţirea substanţelor toxice, deoarece, după acest interval, substanţele au erodat pereţii esofagului şi stomacului, iar eforturile pot provoca perforarea acestora.

Primul ajutor în caz de arsuri. Pentru arsurile de suprafaţă se recomandă ungerea cu soluţie concentrată de tanin; aceasta face să dispară durerea şi previne formarea băşicilor. In cazul arsurilor profunde sau de suprafaţă mare, nu se va întrebuinţa tanin şi se va apela la ajutorul medicului.

In cazul arsurilor provocate de substanţe chimice se vor îndepărta hainele stropite cu reactivi şi se va spăla pielea cu apă multă. După spălare se va proceda astfel :

- la arsurile cu acizi se va spăla suprafaţa arsă cu bicarbonat de sodiu 2% pînă cînd rana nu mai dă reacţie acidă cu hîrtia de Congo;
- arsurile cu hidroxizi se spală cu soluţie 2% acid boric sau acid acetic. După neutralizare, se unge locul arsurii cu vaselină şi se aplică un pansament sterilizat.

Pentru acordarea primului ajutor, în fiecare laborator trebuie să existe o trusă medicală, care, în mod obligatoriu, conţine materialele prezentate în Anexa A.1.

## A.3. Măsuri de protecţia muncii

Pentru desfăşurarea în bune condiţiuni a lucrărilor de laborator, astfel încît acestea să-şi atingă scopul propus, recomandăm însuşirea şi respectarea normelor de protecţie a muncii, rezumate mai jos.

1. Nu atingeţi substanţele cu mîna decît atunci cînd se indică acest lucru. Spălaţi-vă pe mîini înainte de a părăsi laboratorul.
2. Nu gustaţi niciodată substanţele chimice.
3. Cînd vreţi să mirosiţi o substanţă, nu ţineţi nasul direct deasupra vasului. Aduceţi o mică cantitate de vapori spre voi printr-o mişcare circulară a mîinii deasupra vasului.
4. Tot timpul activităţii de laborator purtaţi halat. Cînd vi se indică, purtaţi ochelari de protecţie.
5. Sticla fierbinte se răceşte într-un timp mai îndelungat Amintiţi-vă că sticla fierbinte arată la fel cu sticla rece. Arsurile pielii se udă cu apă rece.

6. Un foc mic se înăbuşă cu o cîrpă. Asiguraţi-vă că ştiţi cu precizie locul unde se găseşte extinctorul în laborator, pentru focuri mai mari.

7. Dacă se varsă acid sau alt compus, spălaţi-l imediat cu apă rece.

8. Verificaţi eticheta de pe orice sticlă de reactivi (sticlă de stocare) cu atenţie înainte de a folosi o parte din conţinutul sticlei. Citiţi de două ori eticheta ca să fiţi siguri că aţi folosit sticla potrivită, pentru a evita consecinţele grave.

9. Sticla cu reactivi nu se impurifică.

10. Se va lua din sticla de stocare numai cantitatea minimă de reactiv necesar. Lichidele se păstrează în eprubete, în sticle sau pahare curate. Substanţele solide se păstrează pe o sticlă de ceas sau în recipiente mici. Reactivul se etichetează adecvat.

11. Pentru manipularea substanţelor solide se va folosi o spatulă curată.

12. Lichidele se măsoară cu pipeta. Nu se introduce niciodată pipeta în sticla de stocat reactivi, cu excepţia pipetei cu care este eventual echipată sticla. Se va transvaza din soluţia respectivă o anumită cantitate într-un pahar curat, din care se va lua cu pipeta.

13. Pipeta se umple, în general, prin aspirare cu gura. Dacă se lucrează cu un lichid coroziv sau toxic este interzisă pipetarea cu gura. Se va folosi în acest caz "para" de cauciuc.

14. Niciodată nu se pun în flacăn substanţele nefolosite.

15. Cînd se utilizează din reactivii de stocare, dopurile sticlelor de reactivi se păstrează curate şi se pun la loc după utilizare.

16. Aruncaţi toate solidele, sticle sparte şi hîrtiile de care nu mai aveţi nevoie în borcane cu resturi sau containere cu însemnul "sticlă" respectiv "hîrtie". Nu aruncaţi niciodată beţe de chibrit, hîrtie de filtru sau solide insolubile în chiuvetă. Reziduurile lichide trebuie aruncate prin spălare în chiuveta plină cu apă.

17. După spălare, vasele de sticlă se clătesc cu apă distilată.

18. Pentru reacţiile care degajă vapori toxici, se vor utiliza nişe destinate acestui scop şi echipate corespunzător.

19. La introducerea tuburilor de sticlă prin dopuri perforate, de plută sau de cauciuc, protejaţi mîinile prin înfăşurarea tubului într-o cîrpă şi ţineţi cu mîna de tub într-un punct apropiat de capătul care trebuie introdus în gaura respectivă. Pentru ca introdu-

6. Un foc mic se înăbuşă cu o cîrpă. Asiguraţi-vă că ştiţi cu precizie locul unde se găseşte extinctorul în laborator, pentru focuri mai mari.

7. Dacă se varsă acid sau alt compus, spălaţi-l imediat cu apă rece.

8. Verificaţi eticheta de pe orice sticlă de reactivi (sticlă de stocare) cu atenţie înainte de a folosi o parte din conţinutul sticlei. Citiţi de două ori eticheta ca să fiţi siguri că aţi folosit sticla potrivită, pentru a evita consecinţele grave.

9. Sticla cu reactivi nu se impurifică.

10. Se va lua din sticla de stocare numai cantitatea minimă de reactiv necesar. Lichidele se păstrează în eprubete, în sticle sau pahare curate. Substanţele solide se păstrează pe o sticlă de ceas sau în recipiente mici. Reactivul se etichetează adecvat.

11. Pentru manipularea substanţelor solide se va folosi o spatulă curată.

12. Lichidele se măsoară cu pipeta. Nu se introduce niciodată pipeta în sticla de stocat reactivi, cu excepţia pipetei cu care este eventual echipată sticla. Se va transvaza din soluţia respectivă o anumită cantitate într-un pahar curat, din care se va lua cu pipeta.

13. Pipeta se umple, în general, prin aspirare cu gura. Dacă se lucrează cu un lichid coroziv sau toxic este interzisă pipetarea cu gura. Se va folosi în acest caz "para" de cauciuc.

14. Niciodată nu se pun în flacăn substanţele nefolosite.

15. Cînd se utilizează din reactivii de stocare, dopurile sticlelor de reactivi se păstrează curate şi se pun la loc după utilizare.

16. Aruncaţi toate solidele, sticle sparte şi hîrtiile de care nu mai aveţi nevoie în borcane cu resturi sau containere cu însemnul "sticlă" respectiv "hîrtie". Nu aruncaţi niciodată beţe de chibrit, hîrtie de filtru sau solide insolubile în chiuvetă. Reziduurile lichide trebuie aruncate prin spălare în chiuveta plină cu apă.

17. După spălare, vasele de sticlă se clătesc cu apă distilată.

18. Pentru reacţiile care degajă vapori toxici, se vor utiliza nişe destinate acestui scop şi echipate corespunzător.

19. La introducerea tuburilor de sticlă prin dopuri perforate, de plută sau de cauciuc, protejaţi mîinile prin înfăşurarea tubului într-o cîrpă şi ţineţi cu mîna de tub într-un punct apropiat de capătul care trebuie introdus în gaura respectivă. Pentru ca introdu-

cerea tubului să se facă mai uşor, folosiţi şi un lubrifiant, de exemplu apa.

20. Raportaţi imediat conducătorului de lucrări orice accident chiar şi o rănire minoră.

21. Păstraţi şi lăsaţi curată aparatura şi masa pe care lucraţi.

22. Nu utilizaţi masa şi sticlăria de laborator pentru mîncat şi băut.

B. Norme de prevenirea şi stingerea incendiilor în laborator

1. Nu fumaţi în laborator.

2. Nu blocaţi căile de acces, accesul la hidranţi, accesul la stingătoare.

3. Nu depozitaţi cîrpele utilizate la curăţenie pe calorifere sau în apropierea surselor de căldură. Acestea se depozitează în containere metalice, prevăzute cu capac.

4. Efectuaţi experienţele sub directa supraveghere a cadrelor didactice.

5. Nu blocaţi ferestrele cu pachete, materiale sau aparate.

6. Nu lăsaţi să funcţioneze aparatele electrice fără a fi supravegheate. Periodic acestea vor fi verificate de personal specializat şi autorizat.

7. Nu păstraţi în laborator substanţe neidentificate.

8. Nu folosiţi saltere, prize defecte sau cabluri electrice neizolate, întrucît se pot provoca arcuri electrice, care pot duce la incendii.

9. Nu folosiţi instalaţiile electrice improvizate.

10. Nu lăsaţi aparatele electrice conectate la reţea.

11. Păstraţi şi utilizaţi substanţe inflamabile sau uşor volatile numai în cantităţile necesare pentru o zi.

12. In cazul aprinderii unui lichid inflamabil trebuie să se procedeze în linişte, fără panică, executîndu-se, în ordine, următoarele :

- se stinge becul;
- se acoperă flacăra cu o pătură sau nisip;
- în paralel cu operaţiile de stingere se scot toate vasele cu substanţe inflamabile ce se află în laborator;
- dacă nu se reuşeşte să se stingă focul, se cheamă pompierii, precizîndu-le, de la început, ce substanţe au luat foc.

13. In cazul aprinderii îmbrăcămintei se va proceda astfel :

- să nu se alerge;

- să se stingă flacăra prin învelire cu o pătură..

14. Spălarea cu benzină sau cu alte substanţe inflamabile în apropierea surselor de foc este interzisă.

15. In cazul incendiilor de proporţii mari, gazul se închide de la conducta principală.

C. Instrucţiuni de lucru

Activitatea de laborator începe cu prezentarea spaţiului de lucru, indicîndu-se căile de acces, sistemele de ventilaţie, tematica şi dotarea tehnică pentru efectuarea acesteia şi mijlocul de protecţie pe linie de tehnica securităţii muncii şi P.S.I.

Se face instructajul colectiv de protecţie a muncii şi, după o examinare atentă a materialului prezentat, se completează fişa de instructaj, anexa C.1.

Experienţele se execută respectînd întocmai referatele din prezentul manual, însuşite în prealabil şi înscrise în caietul de laborator. In timpul lucrului, observaţiile şi rezultatele experimentale se înscriu clar şi concis într-un caiet auxiliar.

Nu se modifică nici o experienţă decît după ce se primeşte încuviinţarea cadrului didactic. Inainte de efectuarea fiecărei experienţe, se verifică inventarul de aparatură şi reactivi şi se execută montajele necesare. Pe masa de laborator se efectuează numai lucrările repartizate sau aprobate de cadrul didactic însoţitor. Sînt interzise experienţele neprevăzute în program, jocurile şi servirea mesei în laborator.

După efectuarea calculelor şi interpretarea rezultatelor obţinute, datele se trec în caietul de curat, sub formă de tabele, sub care se prezintă succint un exemplu de calcul.

Caietul de laborator începe cu un rezumat asupra N.T.S şi P.S.I., se continuă cu referatele lucrărilor practice şi rezultatele lor şi se încheie cu problemele rezolvate acasă.

In cazul referatelor mai extinse, recomandăm înscrierea în caietul de laborator numai a bazelor teoretice, a modului de lucru şi a rezultatelor.

Capitolul I.

# USTENSILE, APARATE SI OPERATII DE LABORATOR

## I.1. Ustensile de laborator

In laboratorul de chimie se utilizează vase, ustensile şi aparate care se pot clasifica după natura materialelor din care sînt confecţionate, astfel : vase, ustensile şi aparate din sticlă, din materiale ceramice, din metal, din lemn sau uneori combinate între ele.

### I.1.1. Vase şi ustensile din sticlă

Marea majoritate a lucrărilor de laborator se execută în vase de sticlă. Aceasta se explică prin aceea că sticla posedă proprietăţi caracteristice cerute de specificul proceselor chimice. Proprietăţile sticlei, ca transparenţa, pasivitatea faţă de majoritatea agenţilor chimici, o anumită rezistenţă mecanică, rezistenţă termică foarte bună, posibilitatea de curăţire după întrebuinţare, precum şi costul relativ mic în comparaţie cu alte materiale explică frecvenţa utilizării ei la confecţionarea vaselor şi ustensilelor de laborator.

Majoritatea vaselor, ustensilelor şi aparatelor de laborator sînt confecţionate din sticlă fabricată la Turda, cunoscute sub denumirile de Turdaterm şi Pyrom.

Vasele, ustensilele şi aparatele din import sînt confecţionate din una din sticlele: Jena, Pyrex, Duran, Rasotherm, Quartz, Turingia şi altele, care diferă între ele prin proprietăţile mecanice, termice, temperatura de înmuiere etc. Pentru deosebirea diferitelor sorturi de sticlă, acestea sînt marcate prin benzi colorate sau gravarea denumirii sticlei pe vase sau ustensile.

Din astfel de sticle se confecţionează tuburi (de diferite diametre) şi piese de legătură (şlifuri, reducţii, robinete, tuburi de legătură), fig.I.1.

La realizarea unei instalaţii, legăturile dintre părţile componente se realizează prin sudură şi prin şlifuri. Slifurile sînt confecţionate de diferite lungimi şi diametre. Acestea se pot îmbina şi cu reducţiile care pot fi liniare sau angulare. Slifurile

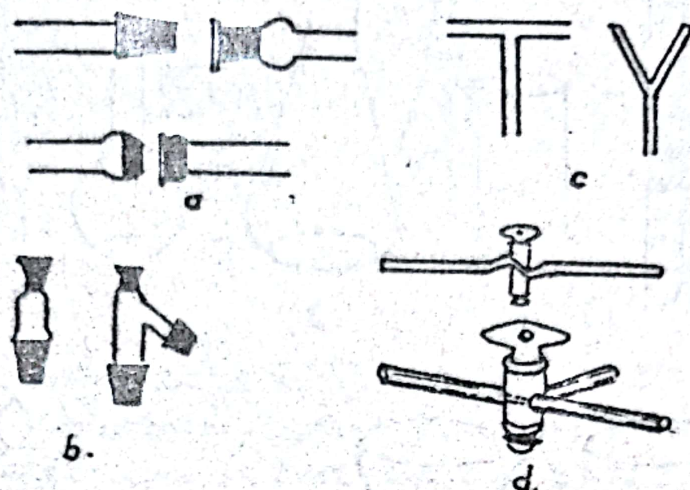



Fig.I.1. Diverse repere din sticlă.
a-şlifuri; b-reducţii; d-robinete;
c-tuburi de legătură.

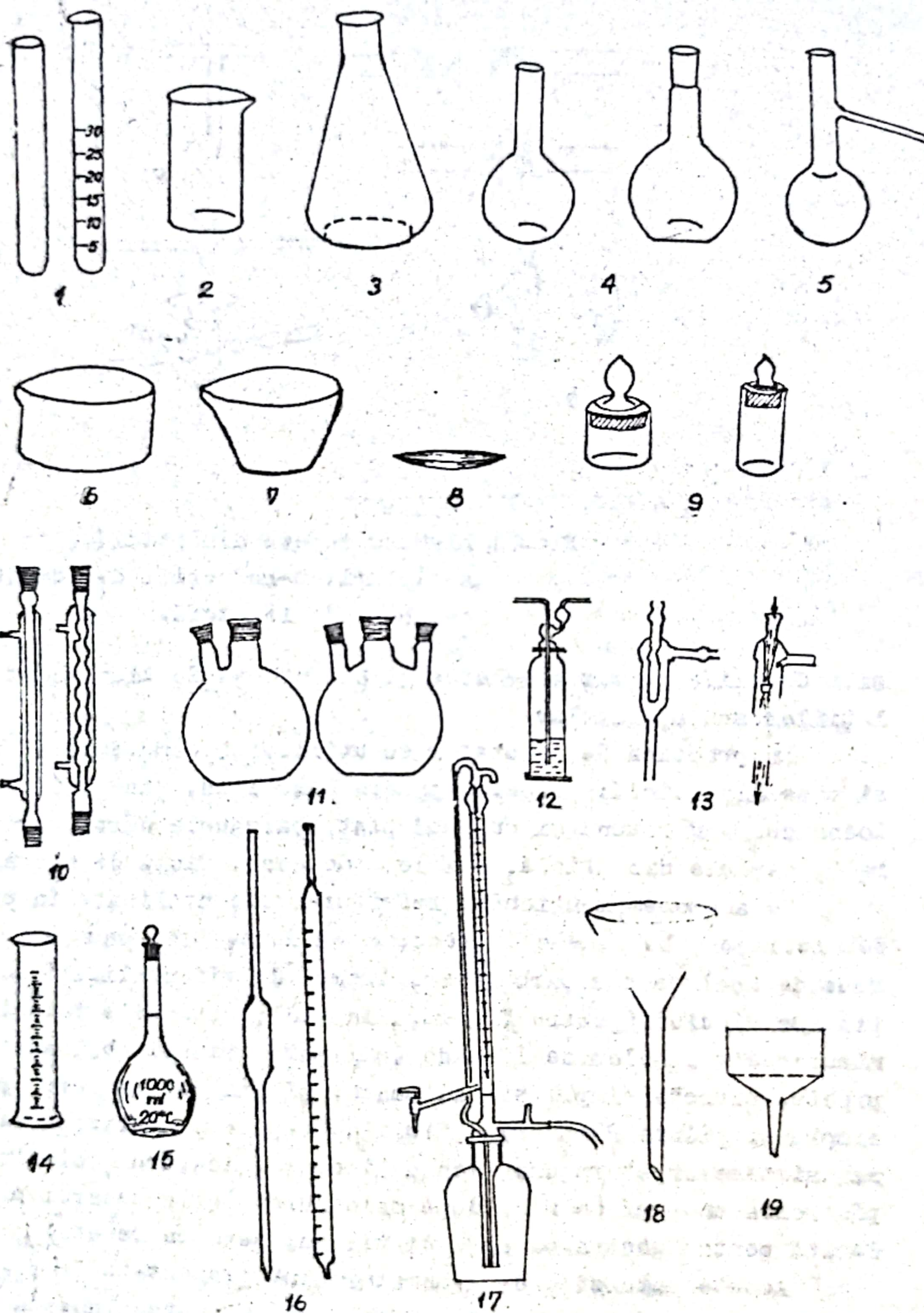
şi reducţiile permit asamblarea şi demontarea în timp scurt a instalaţiilor sau aparatelor.

In practica de laborator se utilizează următoarele ustensile şi vase din sticlă:eprubete, pahare Berzelius, vase Erlenmeyer, baloane cu fund rotund şi cu fund plat, baloanele Würtz, cristalizoare, capsule din sticlă, sticle de ceas, fiole de cîntărire etc.

De asemenea,menţionăm: refrigerentele utilizate în procesul de distilare; baloanele de reacţie cu două, trei sau patru gîturi; vase de spălare sau barbotoare; trompă de vid utilizată pentru obţinerea vidului (pentru filtrări la vid); ustensile folosite la măsurarea volumelor de lichide (cilindri gradaţi, baloane cotate, pipete, biurete simple sau automate; pîlnii de filtrare (pîlnie simplă şi pîlnie Büchner); pîlnii de separare utilizate la separarea sistemelor eterogene lichid-lichid; exicatorul folosit pentru păstrarea unor probe mici după calcinare sau la uscare; piseta folosită pentru păstrarea apei distilate; termometre etc.

Aceste ustensile de laborator sînt prezentate în fig. I.2.

Din sticlă de calitate inferioară se confecţionează baghete-vergele din baton de sticlă, utilizate în general la amestecarea


30
25
20
15
10
5
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11.
12
13
1000
ml
20°C
14
15
16
17
18
19

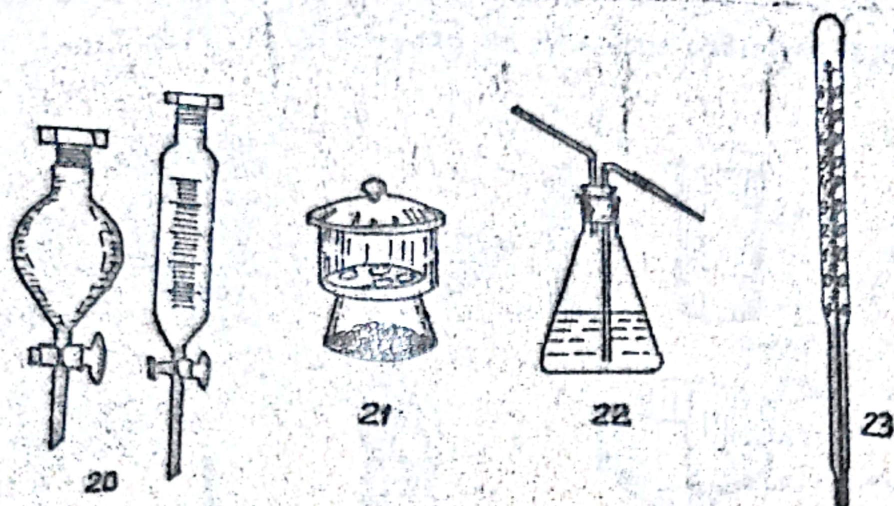



Fig.I.2. Ustensile şi vase din sticlă.
1-eprubete; 2-pahar Berzelius; 3-vas Erlenmeyer; 4-baloane cu fund rotund şi plat; 5-balon Würtz; 6-cristalizor ; 7-capsulă; 8-sticlă de ceas; 9-fiole cîntărire; 10-refrigerente; 11-baloane cu două şi trei gîturi; 12-vas barbotor; 13-trompe de vid; 14-cilindru gradat; 15-balon cotat; 16-pipete; 17-biuretă automată; 18-pîlnie simplă; 19-pîlnie Büchner; 20-pîlnie separare; 21-exicator; 22-pisetă; 23-termometru.

soluţiilor şi spatule confecţionate din vergele de sticlă.

Spălarea vaselor se face imediat după terminarea operaţiei cu lichide potrivite, în care impurităţile respective sînt solubile pentru a evita reacţii vătămătoare.

### I.1.2. Vase şi ustensile din ceramică

In practica de laborator pe lîngă vase şi aparate din sticlă se utilizează ustensile confecţionate din materiale ceramice. Cele mai folosite materiale ceramice sînt: porţelanul, faianţa şi şamota, care au proprietatea de a fi mult mai rezistente termic faţă de sticlă (la temperaturi înalte) cît şi la acţiunea agenţilor chimici. De asemenea, datorită coeficientului de dilataţie termică mic, aceste materiale suportă diferenţe mari de temperatură, ceea ce determină utilizarea largă în laborator. Dezavantajele pe care le prezintă faianţa şi porţelanul sînt fragilitatea, costul ridicat, cît şi faptul că nu sînt transparente.

Din materiale ceramice se confecţionează capsule de evaporare, creuzete, mojare şi pistile , spatule, pîlnii Büchner, triunghiuri

de şamotă, plăci pentru exicatoare etc., figI3.

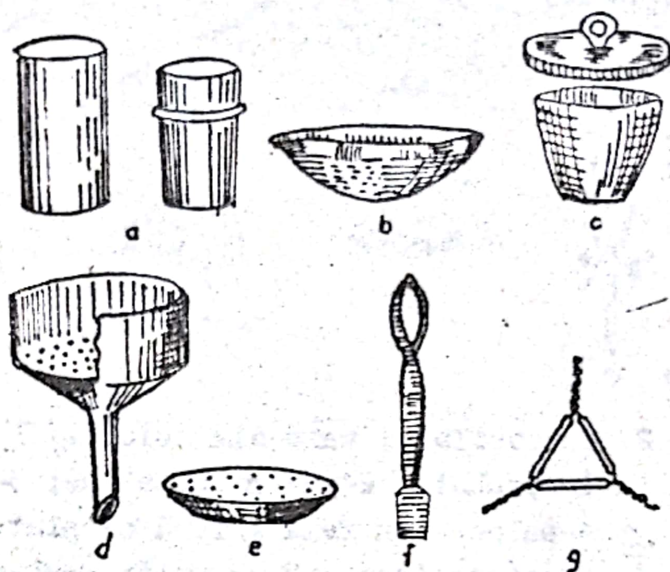


Fig.I.3. Ustensile de laborator din materiale ceramice. a-pahare de faianţă; b-capsulă de porţelan; c-creuzet de porţelan; d-pîlnie Büchner; c-sită de faianţă; f-spatulă de porţelan; g-triunghi de porţelan.

Manipularea vaselor şi ustensilelor din ceramică se face în acelaşi mod cu vasele şi aparatura din sticlă.

## I.1.3. Ustensile metalice

In laboratorul de chimie se utilizează ustensile şi materiale de laborator confecţionate din fier, fontă, alamă, aluminiu, platină etc. Dintre aceste materiale vom cita :

- stativele din fier, utilizate la prinderea instalaţiilor de laborator şi constau din vergele metalice rigide, fixate de un postament greu în formă dreptunghiulară sau pe trei piciorușe din fontă;
- trepiedele, folosite ca suporturi pentru susţinerea vaselor şi aparatelor de laborator în timpul încălzirii;
- site de azbest, folosite pentru protejarea vaselor de sticlă supuse încălzirii;
- cleştele metalic, folosit la manipularea creuzetelor sau a altor vase fierbinţi;
- clemele Hoffmann (cu şurub) sau Mohr (cu arc) se fixează pe tuburi de cauciuc pentru oprirea sau reglarea debitelor de lichide;
- inele metalice, utilizate ca suporturi pentru susţinerea vaselor sau pentru susţinerea pîlniilor în timpul filtrării;

- creuzete metalice confecţionate din oţel, fontă sau platină. In fig.I.4. sînt prezentate o serie de ustensile metalice.

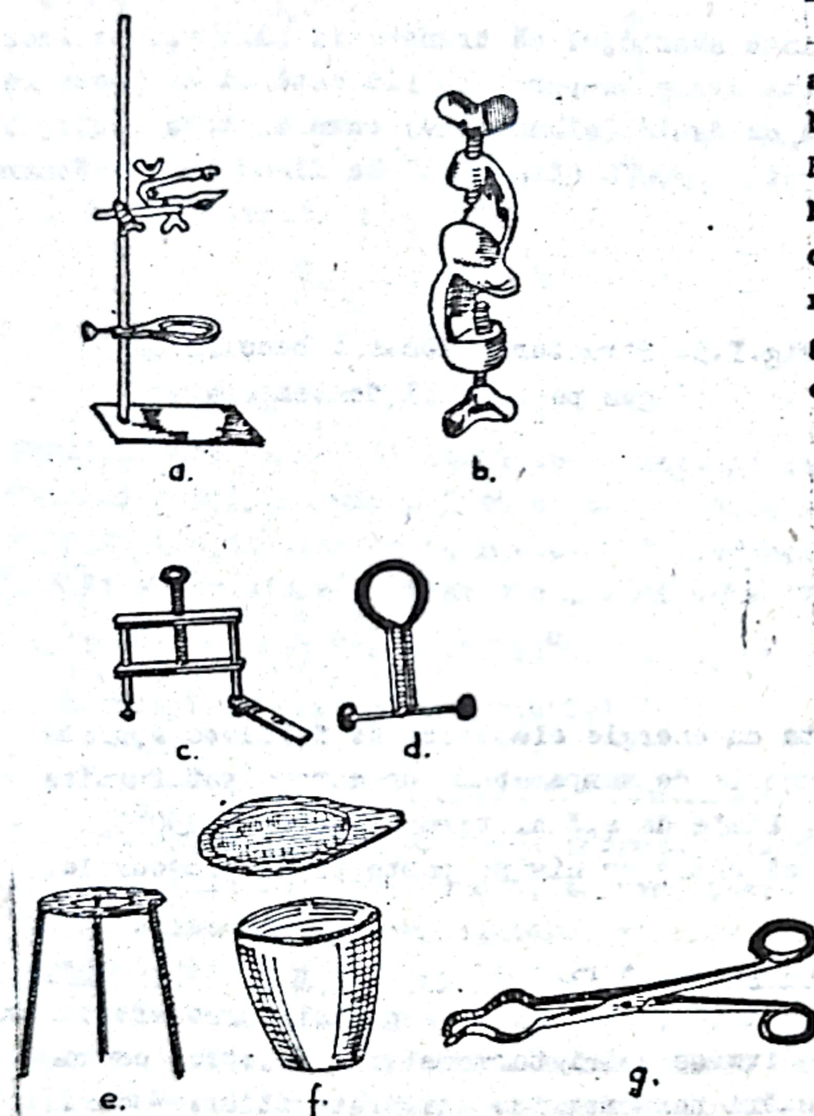



Fig.I.4.Ustensile metalice. a-stativ cu cleme; b-mufă; c-clemă Hoffmann; d-clemă Mohr; e-trepied de oţel; f-creuzet metalic cu capac; g-cleşte pentru creuzete.

Totodată, se utilizează şi o serie de ustensile şi aparate cum sînt : băile de apă, de ulei sau cu nisip, butelii din oţel pentru gaze comprimate, trompele de apă, spatule metalice, pensete, becuri de gaz, balanţe tehnice şi analitice, etuve, cuptoare de calcinare, termostate etc.

In afară de vasele şi aparatele din sticlă, ceramică şi metal, în laboratorul de chimie se utilizează şi alte ustensile confecţionate din lemn, cauciuc şi din materiale plastice.

## I.2. Procese și operații de laborator

### I.2.1. Incălzirea

Incălzirea vaselor și instalațiilor în laboratorul de chimie se poate face cu ajutorul becurilor de gaz Teclu sau Bunzen și cu energie electrică.

Gazul metan prezintă avantajul că transmisia căldurii se face repede, flacăra rezultată are o temperatură ridicată și se poate regla ușor: de la flacăra oxidantă (albăstruie) care în zona centrală atinge temperatura de peste 1500°C (fig. I.5) la flacăra reducătoare (gălbuie-roșiatică).

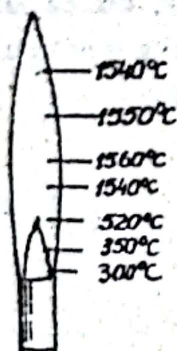



Fig.I.5. Structura flăcării becului de gaz pe domenii de temperatură.

Cînd se încălzește cu energie electrică se folosesc aparate de încălzit, care în funcție de temperatura pe care o pot furniza se împart în : 0-100°C, băile de apă și termostatele; 0-250°C, băile cu ulei, etuvele și băile cu nisip; peste 300°C, reșourile și cuptoarele.

#### I.2.1.1. Măsurarea temperaturii

Unitatea de măsură a temperaturii este gradul, prescurtat grd., corespunzător în diverse scări termometrice practice convenționale. Principalele scări termometrice utilizate sînt : -scara Celsius, la care 0°C corespunde temperaturii de topire a gheții și prezintă 100 diviziuni (grad centisimal sau grad Celsius) pînă la temperatura de fierbere a apei (100°C); -scara Fahrenheit, în care temperatura de topire a gheții se consideră 32°, iar temperatura de fierbere a apei 212° (intervalul 32-212 împărțit în 180 părți egale a dat gradul Fahrenheit °F); - scara Reaumur, în care temperatura de topire a gheții este 0° și cea de fierbere a apei 80° (intervalul 0-80 împărțit în 80 părți egale a dat gradul Reaumur °R).

Convertirea temperaturilor dintr-o scară în alta se face cu ajutorul relațiilor :

$$^{o}C = \frac{5}{9}(^{o}F-32) \quad ; \quad ^{o}F = \frac{9}{5}\,^{o}C + 32$$

$$^{o}C = \frac{5}{4}\,^{o}R \quad ; \quad ^{o}R = \frac{4}{5}\,^{o}C$$

La noi în ţară se utilizează curent scara Celsius. In practica de laborator cel mai des se utilizează scara absolută termodinamică dedusă pe baza expresiei :

$$T = 273,15 + t$$

rezultată din legea lui Gay-Lussac :

$$V = V_o(1 + \alpha t)$$

Punctul zero al scării absolute se notează cu $T_o$ şi corespunde diviziunii 273,15 cu minus faţă de temperatura de topire a gheţii. In scara temperaturilor absolute, $0^oC$ corespunde temperaturii de 273,15 K; temperatura de fierbere a apei este 373,15 K.

$$0\ K = -\ 273,15^oC$$

1 K , ca mărime, este egal cu un grad Celsius.

I.2.1.2. <u>Instrumente pentru măsurarea temperaturii</u>

Instrumentele pentru măsurarea temperaturii sînt termometrele de sticlă cu lichid (mercur, alcool, toluen, eter de petrol, pentan etc.), termorezistenţele, termocuplele, pirometrele optice etc.

Termometrele de sticlă cu lichid se folosesc pentru măsurarea temperaturii în intervalul -200 ... +600°C. In acest interval de temperatură se situează punctele de solidificare sau de fierbere ale majorităţii substanţelor lichide obişnuite. Aceste termometre funcţionează pe principiul variaţiei volumului de fluid în funcţie de temperatură :

$$V = V_o(1 + \alpha t)$$

Pentru a nu influenţa rezultatele măsurătorilor datorită dilatării sticlei, termometrele de precizie se confecţionează din sticlă de cuarţ, al cărui coeficient de dilataţie liniară $\alpha$ este extrem de mic.

Fluidele termometrice organice se colorează, deoarece avînd indicele de refracţie apropiat de cel al sticlei, erorile de citire a temperaturii ar fi mari .

Termometrele cu fluide se construiesc pentru imersie totală sau parţială a rezervorului termometrului. Deoarece precizia măsurării temperaturii depinde de respectarea acestui parametru, este necesar atunci cînd este indicată imersia totală, dar în condiţii obiective aceasta nu este posibilă, să se facă corecţia pentru coloana emergentă cu ajutorul formulei :

$$t_r = t_c + \alpha n (t_c - t_e)$$

în care: $t_r$ este temperatura reală;

$t_c$ - temperatura citită pe termometru;

$t_e$ - temperatura încăperii în care se face măsurarea;

$\alpha$ - coeficientul de dilataţie aparentă;

n - numărul de grade Celsius, rămase în afara băii, socotite de la ultimul reper care se mai găseşte în baie, pînă la reperul care indică temperatura citită.

Coeficientul de dilataţie aparentă a fluidelor termometrice pentru termometrele confecţionate din sticlă Jena este :

Mercur . . . . . . . . . . 0,00016
Alcool etilic . . . . . 0,00103
Toluen . . . . . . . . . . 0,00107

La termometrele cu imersie parţială, trebuie luată în consideraţie temperatura coloanei neimersate în timpul gradării (temperatura mediului, de obicei 25°C), aplicîndu-se o corecţie, care se adaugă la indicaţia termometrului. Corecţia se calculează cu formula :

$$\Delta = \alpha (t_1 - t_2) n$$

în care: $\alpha$ este coeficientul de dilataţie aparentă;

$t_1$ - temperatura coloanei la gradarea inscrisă pe termometru;

$t_2$ - temperatura medie a coloanei neimersate;

n - numărul de grade al coloanei de lichid de la limita inferioară pînă la valoarea indicată.

Pentru măsurarea diferenţelor de temperatură în care este necesară o precizie de 1/100°C se utilizează termometrul Beckmann, fig. I.6.

Termometre cu rezistenţă electrică (termorezistenţe)

Se utilizează pentru măsurarea temperaturii între -200 şi + 600°C. Funcţionarea lor se bazează pe variaţia cu temperatura a rezistenţei electrice a unui fir metalic introdus în mediul a cărei temperatură se determină, conform relaţiei :

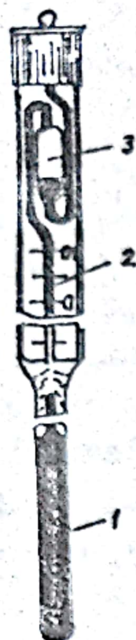



Fig.I.6. Termometru Beckmann.
1-reper principal;
2- tub capilar;
3-bulă de sticlă.

$$R_t = R_0(1 + \alpha t)$$

în care: $R_0$ este valoarea rezistenţei electrice la $0^oC$;
$R_t$ - valoarea rezistenţei electrice la temperatura t;
$\alpha$ - coeficientul de variaţie a rezistenţei electrice
t - temperatura.

Pentru confecţionarea rezistenţelor electrice se folosesc: platina, cuprul, nichelul, fierul, aliajul crom-nichel etc. Pentru măsurarea variaţiei rezistenţei electrice cu temperatura se utilizează milivoltmetre gradate direct în grade Celsius, puntea Wheastone şi logometrul magnetoelectric.

Termistoarele sînt dispozitive pentru măsurarea temperaturilor, construite din semiconductori, a căror conductivitate electrică creşte cu temperatura, deci rezistenţa electrică scade cu creşterea temperaturii. Ca materiale semiconductoare se folosesc germaniul, siliciul, borul, seleniul, carbonul, diferiţi oxizi etc. Domeniul de măsurare a temperaturilor cu ajutorul termistoarelor este cuprins între -80 şi +700°C. Cu ajutorul termistoarelor se măsoară variaţii de temperatură foarte mici, fiind posibilă citirea de la distanţă datorită inerţiei termice foarte mici.

Termocluplele (termoelemente), fig.I.7, funcţionează pe principiul efectului termoelectric: într-un circuit închis format din doi conductori din metale sau aliaje diferite, ia naştere un curent electric, cînd cel puţin două puncte de sudură au temperaturi diferite. Firele metalice ale termoelementului sînt sudate la un capăt (sudură caldă), iar capetele lor libere se leagă la milivoltmetrul 2. Dacă temperatura în punctul de sudură este $t_1$, iar temperatura contactelor firelor care leagă termoelementul cu milivoltmetrul este $t_2$, milivoltmetrul va indica o tensiune proporţională cu diferenţa temperaturilor $t_1 - t_2$. Cînd $t_1 = t_2$, acul milivoltmetrului

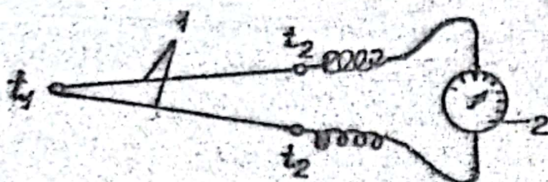



Fig.I.7. Termoelement
1-firele termoelementului;
2-milivoltmetru.

nu arată nici o tensiune. De aici rezultă că de fapt milivoltmetrul nu indică valoarea absolută a temperaturii $t_1$, ci diferența de temperatură. Din acest motiv pentru măsurătorile de precizie, temperatura $t_2$ trebuie să fie cunoscută și menținută constantă, ceea ce se realizează prin introducerea celor două capete nesudate ale celor doi conductori într-o baie cu temperatură constantă, de preferință 0°C.

Pentru confecționarea termoelementelor se folosesc metale sau aliaje ca platină + rodiu, platină + iridiu, constantan + fier sau cupru sau cromel (aliaj cu 89% Ni, 9,8 Cr, 1% Fe și 0,2% Mn) + alumel (94% Ni, 0,5% Fe, 2% Al, 2,5% Mn și 1% Si) etc.

In funcție de natura chimică a firelor termoelementelor, cu ajutorul termocuplelor se pot măsura temperaturi pînă la 2400°C.

Pirometrele cu radiație se bazează pe faptul că toate corpurile emit radiații calorice în funcție de temperatura la care se găsesc. Aprecierea temperaturii cu ochiul liber după culoarea incandescenței este foarte relativă și de aceea s-au construit diferite tipuri de pirometre : cu radiație totală, pirometre optice (cu radiație parțială), pirometre de culoare și pirometre fotoelectrice. Pirometrele optice se utilizează pentru măsurarea temperaturilor între + 700 și 3000°C.

In laboratoare se mai poate utiliza, pentru măsurarea temperaturii, proprietatea unor substanțe de a-și schimba culoarea odată cu variația temperaturii. Asemenea substanțe se numesc termoscopice iar fenomenul a căpătat numele de termocromie sau termotropie. Această proprietate o au atît substanțele minerale cît și organice. Schimbarea culorii la substanțele minerale este determinată de modificarea structurii lor cristaline, iar la cele organice de modificarea legăturilor dintre atomi.

Ca substanțe termoscopice se folosesc sulfura de mercur, bromura de cupru, iodura de mercur, cianura cuproferoasă etc. Substanțele termoscopice se aplică pe suprafața corpurilor de studiat și prin virarea culorii - transpusă direct în grade de temperatură cu

ajutorul unor etaloane - se determină temperatura.

## I.2.2. Filtrarea

Filtrarea este operaţia de separare a fazelor unui amestec lichid-solid, prin trecerea lui peste un strat filtrant, de exemplu hîrtia de filtru, prin care trece numai faza lichidă. In cazul cînd interesează faza solidă, se utilizează un filtru simplu, iar cînd interesează filtratul se foloseşte un filtru cutat, fig.I.8.

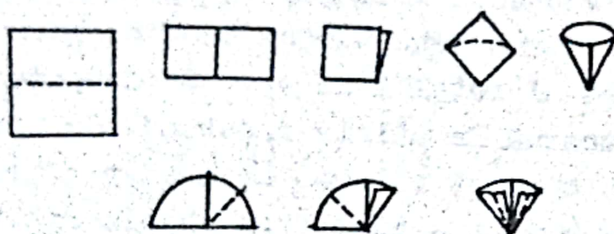


Fig.I.8. Confecţionarea filtrului simplu şi a celui cutat.

Linia punctată reprezintă locul de îndoire a hîrtiei sau de decupare.

Filtrarea se poate efectua la presiune normală sau la presiune scăzută.

Filtrarea la presiune normală se face cu ajutorul unei pîlnii simple în care se aşează hîrtia de filtru. Aceasta trebuie să adere la pereţii pîlniei pentru a nu rămîne goluri de aer şi ca urmare se umezeşte cu apă distilată. Marginea hîrtiei de filtru trebuie să fie cu 1 cm sub marginea pîlniei. Filtrarea se face în aşa fel, ca lichidul din pîlnie să rămînă totdeauna cu 1 cm sub marginea hîrtiei.

Cînd se face o filtrare cantitativă trebuie adus pe filtru şi urmele de precipitat ce aderă pe pahar. Pentru aceasta se foloseşte o baghetă care are la capăt un manşon de cauciuc şi un jet de apă distilată realizat prin utilizarea pisetei.

Filtrarea la presiune scăzută decurge cu o viteză mai mare, iar separarea soluţiei se face mai complet (utilizînd un filtru cu pori mici), iar precipitatul este bine separat de faza lichidă fiind aproape uscat. Ea se aplică în analiza cantitativă şi în cazul separării unor cantităţi mai mari de soluţie. Filtrarea la presiune scăzută dă şi posibilitatea unei foarte bune spălări a precipitatului cu apă distilată.

Pentru filtrare la presiune scăzută, fig.I.9 se foloseşte

pîlnia Büchner, în care se aşează o rondea de hîrtie de filtru cu diametrul egal cu cel al pîlniei şi se umezeşte cu apă distilată pentru ca hîrtia de filtru să adere bine.

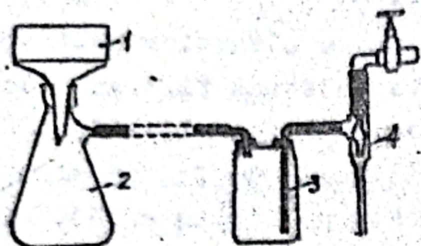



Fig.I.9. Instalaţia de filtrare la presiune scăzută.
1-pîlnie Büchner; 2-flacon de filtrare la vid; 3-vas de siguranţă; 4-trompă de apă.

Pîlnia se montează cu ajutorul unui dop de cauciuc la un flacon de filtrare la vid, legat printr-un tub de cauciuc la trompa de vid, ataşată la un robinet al reţelei de apă. Se deschide robinetul de apă, după care se toarnă în pîlnie amestecul de separat. Lichidul nu trebuie să umple complet pîlnia. La trecerea precipitatului pe filtru trebuie avut grijă ca acesta să se distribuie pe toată suprafaţa lui. Datorită diferenţei dintre presiunea atmosferică şi presiunea realizată de trompă în flaconul de sub vid, are loc filtrarea; filtratul se acumulează în flacon. Instalaţia se lasă în funcţiune pînă nu mai curg picături de lichid. Pentru oprire, se scoate mai întîi cauciucul de la balonul de filtrare la vid, după care se închide apa.

### I.2.3. Balanţa analitică şi cîntărirea

Balanţa este unul din cele mai importante aparate folosite în analiza chimică cantitativă. Prin cîntărire se determină masa corpurilor deşi frecvent se spune că se determină greutatea.

Greutatea unui corp este un efect al gravitaţiei ce se exercită asupra masei acelui corp şi este dată de relaţia: $G = m \cdot g$, unde m - masa şi g - acceleraţia gravitaţională.

Deoarece gravitaţia nu este aceeaşi pe întreg globul pămîntesc rezultă că şi greutatea unui corp variază cu locul de pe glob unde se face determinarea. Aceste variaţii locale de greutate se compensează atunci cînd măsurarea se face prin cîntărire obişnuită cu balanţa. In acest caz, atît corpul care se cîntăreşte cît şi greutăţile sînt influenţate în aceeaşi măsură de variaţiile locale ale gravitaţiei, încît practic prin cîntărire se determină masa corpurilor.

Luînd drept criteriu de clasificare sensibilitatea, balanţele pot fi împărţite astfel :

- balanțe tehnice cu o sensibilitate de $1.10^{-2}$ g;
- balanțe farmaceutice cu o sensibilitate ce poate ajunge pînă la $1.10^{-3}$ g;
- balanțe analitice cu o sensibilitate de $1.10^{-4}$g - $5.10^{-5}$g;
- balanțe semimicro cu o sensibilitate de $1.10^{-5}$g;
- balanțe micro cu o sensibilitate de $1.10^{-6}$g;
- balanțe ultramicro cu o sensibilitate de $1.10^{-7}$ - $1.10^{-}$[illegible]g.

Din punct de vedere al construcției, se cunosc mai multe sisteme de balanțe analitice: balanță cu oscilații libere sau cu oscilații amortizate, cu două platane, sau cu un singur platan, cu cutie de greutăți sau cu un sistem automat de a pune greutățile și cu manipularea lor din exterior, cu citire optică sau electronică.

Balanța trebuie să fie așezată pe o masă (consolă) într-o încăpere uscată, în locuri ferite de soare și pe cît posibil departe de orice sursă de căldură. O sursă de căldură așezată în apropierea unei balanțe o încălzește ~~mai mult~~ neuniform și balanța se dezechilibrează ca urmare a inegalității lungimii brațelor.

### I.2.3.1. Construcția balanței

Schema de principiu a unei balanțe analitice cu două talere, cu oscilații amortizate și cu sistem automat pentru ~~prepararea~~ punerea greutăților este prezentată în fig. I.10.

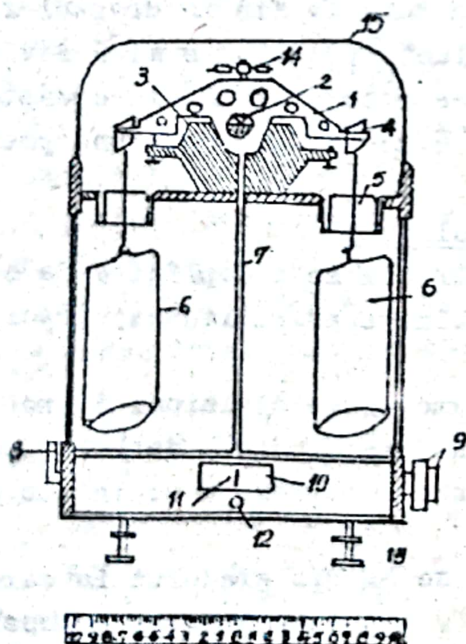



Fig.I.10. Balanța analitică. 1-pîrghie cu brațe egale; 2,4-prisme de agat; 3-piciorul balanței; 5-amortizoare de oscilații; 6-talere; 7-acul vertical; 8-buton de deschidere; 9-buton pentru punerea zecimilor și sutimilor de gram; 10-fereastră; 11-reper pentru poziția de zero; 12-buton pentru reglarea poziției de zero; 13-buton pentru aducerea balanței pe plan orizontal; 14-contragreutate pentru reglarea poziției de zero; 15-corpul balanței.

Balanţa este construită dintr-o pîrghie cu braţe egale (1), sprijinită la mijloc printr-un cuţit de agat (2) de piciorul (3). Pe capetele pîrghiei sînt suspendate, tot prin intermediul unor cuţite (4) talerele balanţei (6). La partea superioară, talerele sînt fixate de amortizoarele de oscilaţii (5). De mijlocul pîrghiei este fixat acul vertical (7), care indică devierile balanţei. Pe corpul balanţei, la partea inferioară se găseşte butonul pentru deschiderea balanţei (8), butoanele (9) pentru punerea greutăţilor, o fereastră (10) iluminată din spate şi prevăzută cu dungă neagră verticală (11) care indică poziţia de echilibru a balanţei. Sub fereastra (10) se găseşte un buton (12) care permite deplasarea la stînga sau la dreapta a reperului negru (11) uşurîndu-se în acest fel aducerea balanţei la zero. In spatele ferestrei (10) şi la partea inferioară a acului vertical (7) se găseşte o scală gradată (6a) ce se deplasează odată cu acul vertical. Prin iluminarea din spate a scalei gradate, diviziunile de pe ea sînt proiectate pe fereastra (10). Suprapunerea reperului (11) peste poziţia zero a scalei gradate corespunde poziţiei de zero a balanţei. In timpul cîntăririi pe scala gradată se citesc cu precizie miligramele şi zecimile de miligram, în funcţie de poziţia reperului (11) în raport cu poziţia zero de pe scala (6a) la echilibru.

Fixarea balanţei în plan orizontal se realizează cu ajutorul reperelor (13) şi a unei bule de nivel.

Inaintea cîntăririi trebuie verificată poziţia de zero a balanţei (diviziunea zero a scalei 6a trebuie să fie în dreptul reperului 11 de pe fereastra 10). Dacă balanţa prezintă o mică deviere faţă de poziţia zero atunci se acţionează butonul 12, la dreapta sau la stînga, pînă cînd poziţia zero a scalei se suprapune peste reperul 11.

I.2.3.2. Caracteristicile balanţei

Principalele caracteristici ce trebuiesc îndeplinite de o balanţă pentru a fi considerată bună sînt sensibilitatea, precizia şi exactitatea.

Sensibilitatea este egală cu numărul de diviziuni de pe scală cu care se depalează acul pentru o încărcătură de 1 mg, sau este numărul de miligrame necesar pentru o deviere a acului cu o diviziune.

Precizia unei balanţe este dată de măsura gradului în care aceasta va reproduce datele obţinute la cîteva cîntăriri succesive ale unuia şi aceluiaşi obiect, într-o perioadă de timp .

Exactitatea unei balanțe este dată de apropierea valorilor cîntăririlor unui obiect de valoarea lui adevărată sau de aceea considerată ca fiind adevărată. Exactitatea se apreciază prin mărimea erorilor sistematice.

I.2.3.3. Reguli de cîntărire

Cele mai utilizate metode de cîntărire sînt metoda cîntăririi directe și metoda dublei cîntăriri.

Metoda cîntăririi directe constă în aceea că obiectul se așează pe talerul stîng, iar pe talerul drept se adaugă greutăți pînă ce balanța revine în poziția de echilibru.

Metoda dublei cîntăriri (metoda Gauss). Obiectul de cîntărit se așează pe talerul stîng al balanței, iar greutățile pentru echilibrare pe talerul drept. Se notează masa obiectului. Apoi operația se repetă schimbînd locul greutăților cu obiectul și locul obiectului cu greutățile, notîndu-se iar masa obiectului. Masa reală a obiectului va fi egală cu media aritmetică a maselor aparente.

Probele de substanțe afectate de umezeală, de alți agenți atmosferici (oxigen, dioxid de carbon etc.) sînt cîntărite în fiole de cîntărire. Cele neafectate prin expunere la aer pot fi cîntărite pe sticlă de ceas.

Lichidele se cîntăresc în fiole închise. Pentru aceasta se cîntărește mai întîi fiola și dopul, apoi se scoate fiola de pe talerul balanței, se introduce în ea cu pipeta, o cantitate de lichid și se cîntărește. După transvazarea lichidului în vasul de lucru, se cîntărește din nou fiola. ~~Pentru~~ Prin diferență se determină cantitatea de probă lichidă luată în lucru.

Utilizarea rațională a balanței impune respectarea următoarelor reguli :

- înainte de cîntărire și după aceasta se verifică punctul de zero al balanței și se șterg talerele cu o pană (pensulă) pregătită pentru această operație;
- deschiderea și închiderea balanței se face lent și continuu;
- balanța nu trebuie încărcată niciodată peste sarcina maximă permisă;
- obiectul de cîntărit trebuie să aibă temperatura camerei;
- așezarea obiectului de cîntărit și a greutăților pe talerul balanței se face numai după ce aceasta a fost blocată; în caz contrar, șocul produs dezechilibrează balanța;
- după așezarea obiectului și a greutăților, ușile cutiei

balanței se închid și după aceea începe cîntărirea;

- aducerea ~~balanței~~ substanței ce urmează a fi cîntărită pe sticla de ceas sau în fiolă se face numai după ce aceasta a fost scoasă din cutia balanței;

- trebuie evitată oscilația talerelor balanței. Pentru aceasta este necesar ca obiectele relativ grele (creuzete, fiole, greutățile) să fie așezate pe cît posibil în mijlocul talerului. Dacă totuși la deschiderea balanței talerele oscilează, trebuie să se închidă încet, apoi să se deschidă cu atenție și încet de cîteva ori pînă ce talerele nu mai oscilează;

- fiecare analiză, grup de analize ale aceleiași probe vor fi executate la aceeași balanță;

- balanța trebuie păstrată în cea mai perfectă stare de ordine.

Erorile de cîntărire pot proveni din următoarele surse :

- inegalitatea lungimii brațelor balanței. Acestea pot fi eliminate prin metoda dublei cîntăriri;

- efectul presiunii aerului. Această eroare se poate elimina prin raportarea la cîntărirea în vid.

Pentru cîntăririle obișnuite, aceste corecturi se pot neglija întrucît ele sînt foarte mici sau se compensează.

- inexactitatea greutăților. In acest caz, eroarea se înlătură verificînd fiecare greutate în comparație cu o trusă de referință standardizată de un laborator specializat.

### I.2.4. Măsurarea volumului lichidelor

Volumul este o mărime fizică ce caracterizează spațiul pe care îl ocupă un corp. Unitatea de măsură pentru volum în SI este metrul cub ($m^3$).

In laborator, volumul lichidelor se exprimă în litri ($l, dm^3$) sau mililitri ($ml, cm^3$), iar măsurarea lui se face cu ajutorul cilindrilor gradați, pipetelor și biuretelor. Cînd se folosește cilindrul gradat, fără dop (fig. 11a) sau cu dop(fig.11 b), lichidul se introduce în cilindru, așezat pe o suprafață orizontală, pînă cînd ~~mecanismul~~ meniscul concav (fig. 11 c) sau convex (fig.11 d) al lichidului devine tangent la diviziunea corespunzătoare volumului măsurat. Precizia de măsurare este de ordinul mililitrilor.

Măsurători mai exacte de volum, cu precizie la zecimea de mililitru, se fac cu pipeta. Există două tipuri de pipete: pipetă cotată cu bulă, cu care se măsoară un volum anumit, scris pe pipetă și indicat printr-un semn în partea superioară a acesteia (fig. 12 a) și pipetă gradată (fig.12 b) cu care se poate măsura orice

volum cuprins în domeniul de măsurare al pipetei respective.

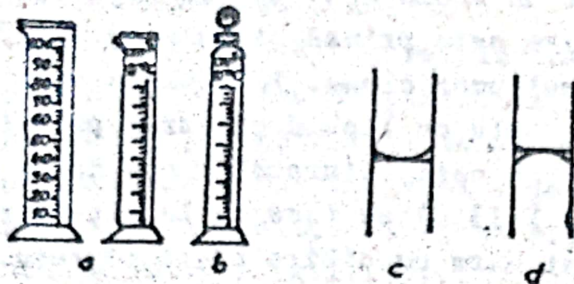



**Fig. I.11. Cilindri gradați.**
**a-cilindru fără dop; b-cilindru cu dop; c și d - citirea nivelului lichidului în cilindru.**

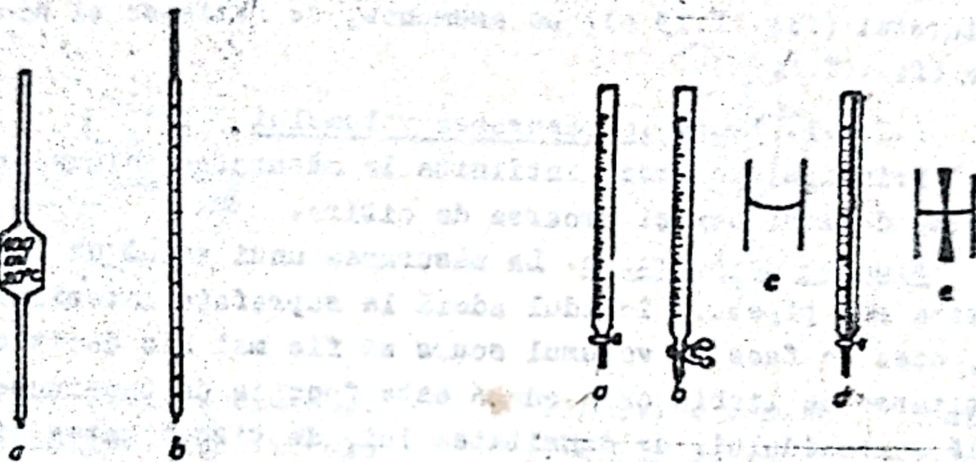



**Fig. I.12. Pipete :**
**a-pipetă cu bulă;**
**b-pipetă gradată.**

**Fig. I.13. Biurete.**
**a-biuretă cu robinet de sticlă; b-biuretă cu clemă fixată pe tub de cauciuc; c-citirea nivelului lichidului la biureta obișnuită d-biureta cu dungă albastră; e-citirea nivelului lichidului în biureta cu dungă albastră; 5-biuretă automată.**

**Măsurarea se execută în felul următor: se introduce vîrful pipetei în lichid și se aspiră pe la partea superioară pînă cînd lichidul depășește diviziunea dorită. Se astupă cu degetul arătător orificiul superior și se dă drumul ușor lichidului, prin ridicarea degetului, pînă cînd meniscul său ajunge la gradația dorită. Apoi se evacuează volumul de lichid, astfel măsurat, într-un vas anume pregătit.**

Volumul lichidelor se mai măsoară cu biuretele. Acestea sînt tuburi de sticlă, gradate în mililitri şi zecimi de mililitri, prevăzute la partea inferioară cu un robinet de sticlă (fig. I.13 a) sau cu un tub de cauciuc pe care este prinsă clema (fig. I.13 b). Biuretele se fixează cu ajutorul unor cleme, în poziţie verticală pe stative de fier şi apoi se umplu cu lichid printr-o pîlnie aşezată la partea lor superioară. In cazul biuretelor obişnuite citirea nivelului lichidului (fig. I.13 c) se face ca la pipetă sau cilindru gradat. O precizie mai mare de citire oferă biureta cu dungă albastră (fig. I.13 d), la care nivelul lichidului se apreciază prin punctul de intersecţie al acestuia cu ~~litera~~ linia albastră a biuretei (fig. I.13 e). De asemenea, se folosesc şi biurete automate (fig. I.13 f).

I.2.4.1. Erori la măsurarea volumului

Principalele erori întîlnite la măsurarea volumelor sînt : eroarea de scurgere şi eroarea de citire.

Eroarea de scurgere. La măsurarea unui volum de lichid cu biureta sau pipeta, lichidul aderă la suprafaţa interioară a vasului, ceea ce face ca volumul scurs să fie mai mic decît cel citit. Cantitatea de lichid care aderă este funcţie de tensiunea superficială a lichidului, de densitatea lui, de viscozitatea şi viteza de curgere. Se cunoaşte faptul că aderă mai mult lichid cu cît suprafaţa este mai mare, respectiv cu cît diametrul (biuretei, pipetei) este mai mic. Asadar pentru a avea o cantitate mai mică de soluţie care aderă pe pereţi, este necesar să se lucreze cu biurete avînd diametre mari. Pentru eliminarea erorilor de scurgere generate de densitate, tensiune superficială şi viscozitatea lichidelor, vasele se etalonează pentru lichide cu valori apropiate ale acestor mărimi.

Eroarea de citire la măsurarea volumelor depinde în cea mai mare măsură de diametrul interior al biuretei. Dacă citirea se face cu ajutorul unei lupe se pot exprima foarte uşor 0,25 mm, iar dacă 1 $cm^3$ soluţie din biuretă are înălţimea de h mm, rezultă că se vor putea citi cu uşurinţă 0,25/h $cm^3$ soluţie. De exemplu, pentru o biuretă cu h = 25 mm/1 $cm^3$ soluţie, din care se folosesc pentru titrare 30 $cm^3$ soluţie, eroarea de citire va fi $\pm$ 2. 0,25/25 = 0,02 $cm^3$.

Multiplicarea cu doi este datorată faptului că citirea se efectuează de două ori, la începutul şi la sfîrşitul titrării . Raportînd la volumul de 30 $cm^3$ de soluţie folosit, eroarea de

citire 0,06 % .

În concluzie, eroarea de citire este cu atît mai mică cu cît diametrul biuretei este mai mic.

Citirea gradației de pe biuretă se face în așa mod încît să fie înlăturată eroarea de paralaxă. In acest scop ochiul observatorului să fie pe orizontala tangentă la meniscul inferioar pentru lichide incolore și la meniscul superior pentru lichide colorate (fig.I.14). O citire comodă și corectă se face folosind o biuretă cu bandă albastră (fig.I.15).

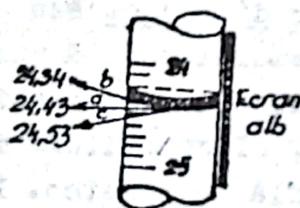



Fig.I.14. Citirea biuretei la diferite poziții ale ochiului.
a-citire corectă (24,43)
b,c-citiri greșite.




Fig.I.15. Meniscul lichidului într-o biuretă cu bandă albastră.

Capitolul II

# SOLUTII

## II.1. Generalităţi

Soluţiile sînt amestecuri omogene, monofazice, constituite din două sau mai multe substanţe, dispersate molecular sau ionic unele în altele, ce nu interacţionează chimic. Componentul care se află în cantitatea cea mai mare se numeşte dizolvant sau solvent. Celălalt (sau ceilalţi) component al sistemului poartă numele de dizolvat, solvat sau solut. Dacă numai unul din componenţii unei soluţii lichide este lichid în stare pură, el constituie dizolvantul, indiferent de proporţia în care se află în amestec. In cazul aliajelor, solventul este un metal ; de exemplu, în cazul fontei solventul este fierul.

Din punct de vedere al stării de agregare, distingem soluţii omogene lichide, solide şi gazoase. Termenul de soluţie, se aplică în mod curent amestecurilor omogene lichide, pentru celălalte sisteme omogene păstrîndu-se denumirea de amestecuri.

In natură substanţele se găsesc de cele mai multe ori sub formă de sisteme de substanţe (amestecuri). Un sistem format dintr-o substanţă oarecare, în care se află repartizată o altă substanţă sub formă de particule mici, se numeşte sistem dispers. Fiecare sistem dispers este format din mediul de dispersie şi faza dispersată ambele putîndu-se găsi în una din cele trei stări fizice : gaz (g), lichid (l), solid (s) şi în particule de diferite dimensiuni. In tabelul II.1 este prezentată clasificarea sistemelor disperse după starea fizică a mediului de dispersie şi a fazei disperse.

Cele mai multe soluţii sînt acelea în care solventul este apa, deoarece se găseşte în cantitate mare, are caracter polar şi o mare capacitate de dizolvare (solubilizare). Deşi, nu există reguli bine stabilite care să redea cantitativ solubilitatea, prin corelarea datelor experimentale şi cele privind structura moleculelor s-a ajuns la concluzia că substanţele ionice şi substanţele cu molecule polare sînt solubile în solvenţi cu molecule polare

(solvenţi polari), iar substanţele cu molecule nepolare se dizolvă în solvenţi nepolari. Substanţele constituite din reţele atomice-covelente nu se dizolvă în nici un solvent. Deci solubilitatea unei

Tabelul II.1

Clasificarea sistemelor disperse

| Mediu de dispersie | Substanţă dispersată | Exemple |
|---|---|---|
| Gaz | Gaz<br>Lichid<br>Solid | Aerul<br>Ceaţa<br>Fumul, aerosolii |
| Lichid | Gaz<br>Lichid<br>Solid | Soluţiile de HCl, $H_2S$ etc. în apă<br>Soluţii de $H_2SO_4$, $HNO_3$, alcool emulsiile etc.<br>Soluţiile de săruri, baze etc. |
| Solid | Gaz<br>Lichid<br>Solid | $N_2$, $H_2$, adsorbit în metale, oxigenul din sol, etc.<br>Apa din sol, combustibili, minereuri<br>Aliajele, minereurile |

substanţe depinde de natura ei şi a solventului, de temperatură, iar în cazul gazelor şi de presiune. In general, solubilitatea solidelor şi lichidelor creşte odată cu creşterea temperaturii; solubilitatea gazelor însă scade cu creşterea temperaturii.

Posibilitatea de amestecare a componentelor unei soluţii este limitată de solubilitatea lor. Soluţia pentru care a atins raportul maxim de amestecare a componentelor sale, poartă numele de soluţie saturată. Cantitatea maximă de substanţă dizolvată, conţinută în unitatea de volum (litru) de soluţie, indică solubilitatea substanţei în dizolvantul respectiv.

Solubilitatea substanţelor poate fi exprimată în $g.l^{-1}$(Sg) şi în $moli.l^{-1}$(solubilitate molară, Sm) :

$$Sg = Sm \cdot M$$

unde M este masa moleculară a substanţei dizolvate. Substanţele pot fi:

- uşor solubile, $Sm > 10^{-2}$ $moli.l^{-1}$;
- de solubilitate medie, $10^{-2} moli.l^{-1} > Sm > 10^{-[illegible]}$ moli.l[illegible]
- greu solubile sau practic insolubile, $Sm < 10^{-[illegible]}$.

Raportul dintre cantitatea de solvent şi solvat într-o soluţie se exprimă prin concentraţie.

Concentraţia soluţiilor reprezintă cantitatea de substanţă dizolvată, conţinută într-o anumită cantitate de soluţie sau dizolvant. Concentraţia unei soluţii poate fi exprimată în mai multe moduri, unele din aceste forme sînt prezentate în tab.II.2.

Trecerea de la un mod de exprimare a concentraţiei la altul se face uşor pe baza unor raţionamente simple sau aplicînd formule de trecere. In acest scop, este necesar să se cunoască şi densitatea soluţiei (amestecului), precum şi masele moleculare ale componenţilor sistemului.

## II.2. Prepararea soluţiilor

### II.2.1. Substanţe etalon şi noţiuni privind analiza volumetrică.

Pentru efectuarea unor analize de laborator privind determinarea concentraţiei într-un anumit element sau compus, pentru determinarea titrului, acidităţii sau bazicităţii unei soluţii se folosesc substanţe etalon sau titrimetrice. Acestea sînt substanţe din care prin simpla cîntărire şi dizolvare într-un balon cotat se pot obţine soluţii cu titrul cunoscut. Substanţele etalon trebuie să îndeplinească următoarele condiţii :

- să fie suficient de pure pentru a nu afecta determinările experimentale şi rezultatul final;
- să aibă formule bine definite şi să nu-şi modifice compoziţia în condiţiile de lucru;
- să nu reacţioneze cu dizolvantul utilizat;
- să se obţină uşor la gradul de puritate necesar;
- pe timpul păstrării să nu se altereze.

In chimie, pentru diferite analize se folosesc adesea următoarele substanţe etalon sau titrimetrice: $H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$, NaCl , $K_2SO_4$, $Fe(NH_4)_3(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, $K_2Cr_2O_7$ şi altele. Pentru prepararea soluţiilor etalon se foloseşte numai apă, mono sau bidistilată.

In practica de laborator, privind efectuarea diferitor determinări cantitative şi chiar calitative distingem două tipuri de analize: gravimetrică şi volumetrică. Analiza gravimetrică face parte din metodele clasice în care se măsoară direct masa substanţelor analizate, folosind balanţa analitică. In acest scop componentul supus analizei este transformat într-un precipitat, care prin filtrare, spălare de impurităţi, uscare, calcinare, este adus la o

Tabelul II.2

Forme de exprimare a concentrației

### Concentrația molară

Concentrația molară (m) a unei soluții reprezintă numărul de moli de substanță dizolvată într-un litru soluție (moli.$l^{-1}$); O soluție 1 m conține 1 mol substanță dizolvată într-un litru soluție. Molaritatea se calculează folosind relația: m = n/$V_s$, unde n = $m_d$/M

n - nr.de moli de substanță dizolvată;
$V_s$- volumul soluției în litri;
md- masa substanței dizolvate;
M - masa moleculară a substanței.

### Concentrația procentuală

Concentrația procentuală reprezintă numărul de grame substanță dizolvată conținută în 100 g soluție (amestec),%, sau volume substanță ($cm^3$, $m^3$) dizolvate în 100 volume soluție (amestec), % vol.
O soluție are concentrația X %, dacă 100 g soluție conțin X g substanță dizolvată și 100-X, g solvent. Concentrația în procente de masă poate fi calculată cu relația: C% =($m_d$/ms).100, iar cea în procente volumetrice: C% vol= ($V_g$/$V_a$).100

md- masa de substanță dizolvată;
$m_s$- masa soluției;
$V_g$- vol.unui gaz din amestec;
Va- vol.amestecului.

### Concentrația normală

Concentrația normală (n) reprezintă, numărul de echivalenți gram substanță dizolvați într-un litru soluție (echiv.g.$l^{-1}$) O soluție 1 n conține 1 echiv.g substanță dizolvată într-un litru soluție. Normalitatea poate fi calculată cu relația: n = $n_e$/$V_s$ unde $n_e$ = $m_d$/$E_g$

ne- nr.de echivalenți.g subst.
Vs- vol.soluției în litri;
md- masa substanței dizolvate;
$E_g$- echiv.g al substanței.

## Moduri de exprimare a concentrației soluțiilor

### Concentrația molală

Concentrația molală (M) reprezintă numărul de moli de substanță dizolvată în 1000 g solvent. Dacă o soluție conține m g substanță dizolvată în $m_1$ g solvent, atunci molalitatea se poate determina cu formula:

$$M = \frac{m/M}{m_1} \cdot 1000$$

M-masa moleculară a substanței

### Fracția molară

Fracția molară ($X_1$) este raportul dintre numărul de moli ai unui component și nr.total de moli din soluție, inclusiv ai componentului a cărui fracție molară se calculează. De exemplu, se dă o sol. $H_2SO_4$ 80%, fracțiile molare a celor doi componenți se determină astfel:

$$X_{H_2SO_4} = \frac{\frac{80}{98}}{\frac{80}{98} + \frac{20}{18}} ; \quad X_{H_2O} = 1 - X_{H_2SO_4}$$

### Titrul

Titrul soluțiilor (T) reprezintă cantitatea în grame de subst. dizolvată, conținută într-un $cm^3$ de sol. (g subst./$cm^3$ sol.). Valoarea titrului se indică printr-un număr cu 4-6 zecimale. De exemplu o soluție 0,1 n NaOH are $T_{NaOH}$= =0,00400 g/$cm^3$.

compoziţie cunoscută şi stabilă.

In analiza volumetrică, sau titrimetrică se măsoară volumele de soluţie, de concentraţie cunoscută, care se adaugă treptat la soluţia de analizat pînă la satisfacerea proporţiilor stoechiometrice corespunzătoare reacţiei chimice de bază. Stadiul reacţiei pentru care cantitatea de reactiv adăugată este echivalentă cu cantitatea de substanţă din soluţia de analizat se numeşte punct de echivalenţă. Problema centrală a unei titrări, a unei operaţii de determinare a titrului, constă în aprecierea exactă a punctului de echivalenţă. In acest scop dispunem de două metode: metode chimice şi metode fizico-chimice. Metodele chimice folosesc anumite substanţe ajutătoare, numite indicatori (tab.II.3), ale căror transformări chimice sînt însoţite în preajma punctului de echivalenţă de schimbări uşor perceptibile, cum ar fi schimbarea de culoare sau separarea unui precipitat. Toate aceste metode de analiză constituie volumetria chimică.

Dacă în stabilirea punctului de echivalenţă se ia ca reper schimbarea unei proprietăţi fizico-chimice a sistemului, soluţie de analizat - reactiv cum ar fi modificarea pH-ului sau a conductibilităţii electrice a sistemului, metodele respective formează obiectul volumetriei fizico-chimice.

O reacţie chimică poate fi aplicată ca metodă de analiză volumetrică dacă îndeplineşte următoarele condiţii :

- reacţia să aibă loc cantitativ, după ecuaţia stoechiometrică ducînd la o substanţă de compoziţie bine definită şi stabilă, fără reacţii secundare;
- viteza de reacţie să fie mare, pentru a nu pierde din rapiditate.

In analiza volumetrică sau titrimetrică se folosesc ca reactivi soluţii titrate (cu titrul cunoscut), de concentraţie cunoscută. Concentraţia soluţiilor volumetrice se exprimă fie sub formă de normalitate, fie sub formă de titru. In practică se lucrează cu soluţii decinormale, 0,1 n, care conţin dizolvate într-un litru 1/10 echivalenţi. Folosirea soluţiilor normale oferă avantajul, că volumele egale de soluţii, de aceeaşi normalitate conţin dizolvate cantităţi de substanţe proporţionale cu echivalenţii lor chimici. De exemplu, 10 $cm^3$ soluţie $HCl$ 0,1 n neutralizează exact 10 $cm^3$ soluţie $NaOH$ 0,1 n, sau 10 $cm^3$ soluţie $NH_4OH$ 0,1 n .

In analiza volumetrică, alături de cîntărire, măsurarea volumelor este operaţia cea mai importantă. Dintre ustensilele folosite

Tabelul II.3

Prepararea soluţiilor unor indicatori şi domeniile lor de viraj.

| Indicator | Schimbarea culorii de la - la | Intervalul de viraj pH-ul | Prepararea soluţiei de indicator |
|---|---|---|---|
| Metiloranj | roz-galben | 3,1-4,4 | 0,5 g în 100 $cm^3$ apă |
| Roşu de metil | roşu-galben | 4,2-6,2 | 0,2 g în 100 $cm^3$ alcool |
| Albastru de bromtimol | galben-albastru | 6,2-7,6 | 0,1 g în 100 $cm^3$ apă |
| Turnesol | roşu-albastru | 5,0-8,0 | 1,9 g în 100 $cm^3$ apă |
| Fenolftaleină | incoloră-roz violaceu | 8,2-10,0 | 1 g în 100 $cm^3$ alcool |
| Timolftaleină | incoloră-albastru | 9,4-10,6 | 0,1 g în 100 $cm^3$ alcool |
| Albastru de bromtimol | galben-albastru | 6,2-7,6 | 0,1 g în 100 $cm^3$ apă |

În această analiză, cea mai importantă, în operaţia de efectuare a titrării, este biureta sau microbiureta care permit citirea zecimilor şi sutimilor de mililitri. Înainte de utilizare, biuretele se spală foarte bine cu apă distilată (pentru degresare cu amestec cromic), se clătesc cu soluţii de umplere şi se fixează vertical pe stativ.

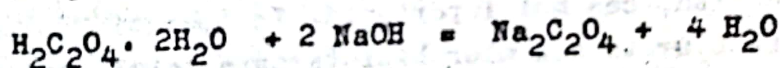
Lucrarea II.1.

PREPARAREA SI TITRAREA UNEI SOLUTII DE HIDROXID DE SODIU 0,1 n

Hidroxidul de sodiu nu este o substanţă etalon, deoarece în prezenţa $CO_2$ din aer se carbonatează şi este şi higroscopic. Din această cauză soluţia de hidroxid de sodiu se prepară numai de concentraţie aproximativă, după care concentraţia exactă se determină prin titrare cu o soluţie etalon de acid oxalic $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$.

Pentru a prepara un litru soluţie NaOH 0,1 n se cîntăresc la balanţa tehnică, pe sticla de ceas, 5-5,5 g NaOH sub formă de granule sau fulgi şi se trec într-o sticlă de 1 litru. Se spală repede de 1-2 ori cu apă distilată pentru a îndepărta stratul de $Na_2CO_3$.

după care se adaugă 1 litru apă distilată, se agită soluția pentru dizolvarea hidroxidului de sodiu și pentru omogenizare. Soluția obținută este aproximativ 0,1 n. Pentru stabilirea titrului se stabilește o soluție etalon de acid oxalic cu masa moleculară 126,048. Echivalentul acidului oxalic este 126,048/2 = 63,024. De obicei se folosește o soluție 0,1 n. In acest scop, pe o sticlă de ceas, la balanța analitică, se cîntăresc 0,63024 g acid oxalic, se aduc cantitativ cu ajutorul unei pîlnii într-un balon cotat de 100 $cm^3$, se adaugă 50-60 $cm^3$ apă distilată și se agită balonul pînă la dizolvarea totală a acidului. Se completează cu apă distilată pînă cînd meniscul soluției devine tangent la cota balonului, se pune dopul și se omogenizează foarte bine soluția. Soluția obținută are $T_{(COOH)_2 \cdot 2H_2O}$ = 0,0063024 g/$cm^3$. Pentru titrarea soluției de hidroxid de sodiu, într-un balon conic se introduc 10-20 $cm^3$ soluție acid oxalic ($V_1$) măsurați cu pipeta, se adaugă 50-100 $cm^3$ apă distilată, se încălzește soluția la 60-70°C pentru îndepărtarea $CO_2$, se adaugă 2-3 picături fenolftaleină și se titrează cu soluția de hidroxid de sodiu din biuretă, pînă la apariția culorii roz care trebuie să persiste 30 secunde. In momentul în care apare culoarea roz persistentă, s-a ajuns la punctul de echivalență al reacției :



$$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O + 2\ NaOH = Na_2C_2O_4 + 4\ H_2O$$

Se fac mai multe determinări practice, conform schemei de lucru II.1.1, și se calculează media valorilor apropiate ($V_2$) a volumelor de soluție NaOH. Pentru calcularea titrului soluției de NaOH se folosește legea echivalențelor, după raționamentul :

$$1\ E_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \ldots\ldots\ 1\ E_{NaOH}$$

$$V_1 \cdot T_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \ldots\ldots\ V_2 \cdot T_{NaOH} \qquad II.1.2.$$

$$T_{NaOH} = \frac{V_1 \cdot T_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot E_{NaOH}}{E_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot V_2}, \text{ g NaOH/ml soluție}$$

unde: $V_1$ – volumul de soluție de acid oxalic introduc în balonul conic, ml;

$V_2$ – volumul de soluție NaOH consumat la titrarea probei, ml;

$T_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$ = 0,0063024 g/ml sol. ;

$E_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$ = 63,024 g

$E_{NaOH}$ = 40 g.

Normalitatea (n) a soluţiei de hidroxid de sodiu se determină folosind relaţia :

$$n_{NaOH} = \frac{T_{NaOH} \cdot 1000}{E_{NaOH}} \text{, echivg./l soluţie} \quad (II.2)$$

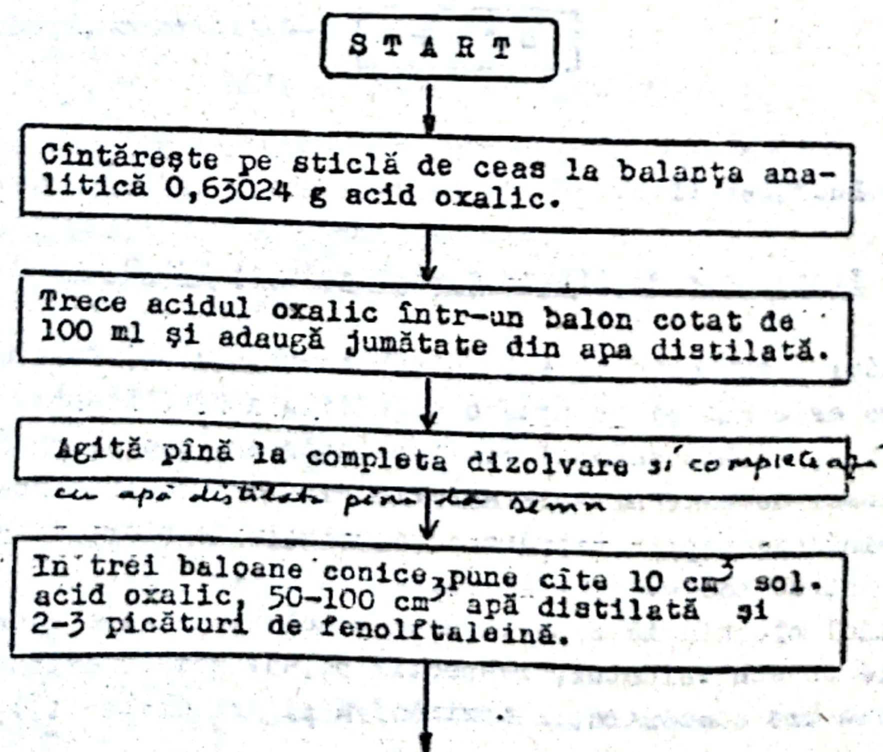
Folosind datele experimentale şi cele obţinute prin calcul se întocmeşte tabelul II.1.1.

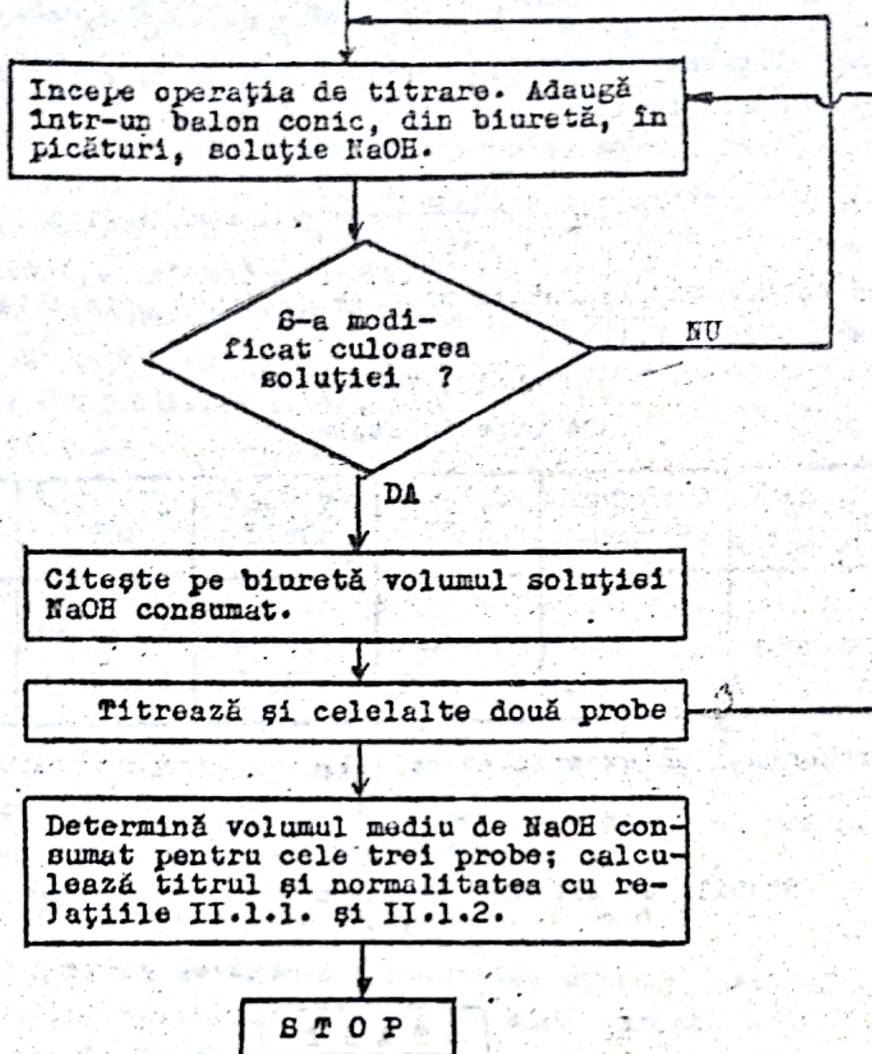
Tabelul II.1.1.
Date experimentale

| Nr. det. | V, $cm^3$ $H_2C_2O_4$ | T, $g/cm^3$ $H_2C_2O_4$ | V, $cm^3$ NaOH | ~~V, $cm^3$ NaOH~~ | T, $g/cm^3$ NaOH | n, echivg/l NaOH |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | | | | | | |
| 2. | | | | | | |
| 3. | | | | | | |

Prezentaţi un exemplu de calcul.

Schema II.1.1.
Stabilirea titrului şi normalităţii soluţiei de NaOH






Lucrarea II.2.

Prepararea şi titrarea unei soluţii HCl 0,1 n.

Acidul clorhidric nu este o substanţă etalon, deoarece în stare pură este gaz şi ca urmare soluţiile apoase treptat îşi schimbă concentraţia. Din această cauză soluţia de acid clorhidric se prepară numai de concentraţie aproximativă după care concentraţia se determină exact prin titrare cu o soluţie de hidroxid de sodiu sau carbonat de sodiu.

Acidul clorhidric este un acid monobazic şi are masa moleculară egală cu echivalentul, respectiv 36,45. Acidul existent în laboratoare are concentraţia maximă 37% şi densitatea 1,19 $g/cm^3$.

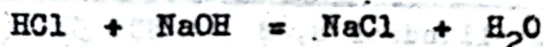
Pentru a prepara 1 litru soluţie HCl 0,1 n sînt necesare $0,1 \cdot E_{HCl}$, g acid pur, deci 3,65 g. Cantitatea de soluţie HCl 37% în care se găsesc 3,65 g acid se determină astfel :

$$C\,\% = \frac{m_d \cdot 100}{m_s}, \quad \text{deci} \quad m_s = \frac{m_d \cdot 100}{C\%} = \frac{365}{37} = 9{,}86 \text{ g.sol. } 37\%$$

iar volumul (V) de soluţie se determină din relaţia :

$$V = \frac{m_s}{\rho} = \frac{9{,}86}{1{,}19} = 9{,}28 \text{ cm}^3 \text{ HCl } 37\ \%$$

Pentru a prepara un litru soluţie HCl aproximativ 0,1 n, sub nişă, într-un cilindru gradat, se măsoară 8,28 $cm^3$ HCl 37% se aduc într-o sticlă de 1 litru şi se adaugă un volum de 1000 - V, $cm^3$ apă distilată. Soluţia obţinută se agită pentru omogenizare. Astfel, se obţine un litru soluţie HCl aproximativ 0,1 n. Concentraţia exactă a soluţiei se determină prin titrare cu o soluţie de hidroxid de sodiu, cu titrul cunoscut. In acest scop în trei baloane conice curate, se introduc cîte 15-20 $cm^3$ ($V_1$) soluţie hidroxid de sodiu (măsuraţi cu o pipetă) cu titrul cunoscut. Se adaugă 50-100 $cm^3$ apă distilată şi 2-3 picături de indicator metiloranj. Peste această soluţie se adaugă în picături, din biuretă soluţie de acid clorhidric, pînă cînd indicatorul virează la o culoare roz-oranj persistentă, moment în care s-a ajuns la punctul de echivalenţă, corespungătoare reacţiei :



$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

Succesiunea fazelor de lucru este prezentată în schema II.2.1.

Pentru calculul titrului soluţiei de HCl folosim următorul raţionament, bazat pe legea echivalenţilor :

$$1\ E_{NaOH} \ldots\ldots\ldots 1\ E_{HCl}$$

$$V_1 \cdot T_{NaOH} \ldots\ldots\ldots V_2 \cdot T_{HCl} \qquad (II.2.1)$$

$$T_{HCl} = \frac{E_{HCl} \cdot T_{NaOH} \cdot V_1}{E_{NaOH} \cdot V_2}, \text{ g HCl/cm}^3 \text{ sol}$$

unde : $V_1$ - volumul de hidroxid de sodiu luat în analiză, $cm^3$;
$V_2$ - volumul de acid clorhidric consumat la titrare, $cm^3$;
$E_{NaOH}$ = 40 g ;
$E_{HCl}$ = 36,45 g;
$T_{NaOH}$ - titrul soluţiei de NaOH utilizată, g $NaOH/cm^3$ sol;

Normalitatea (n) a soluţiei de acid clorhidric se determină cu relaţia :

$$n_{HCl} = \frac{T_{HCl} \cdot 1000}{E_{HCl}} \text{, echivg/l soluţie} \qquad (II.2.2)$$

Folosind datele experimentale şi cele obţinute prin calcul se întocmeşte tabelul II.2.1.

Tabelul II.2.1.

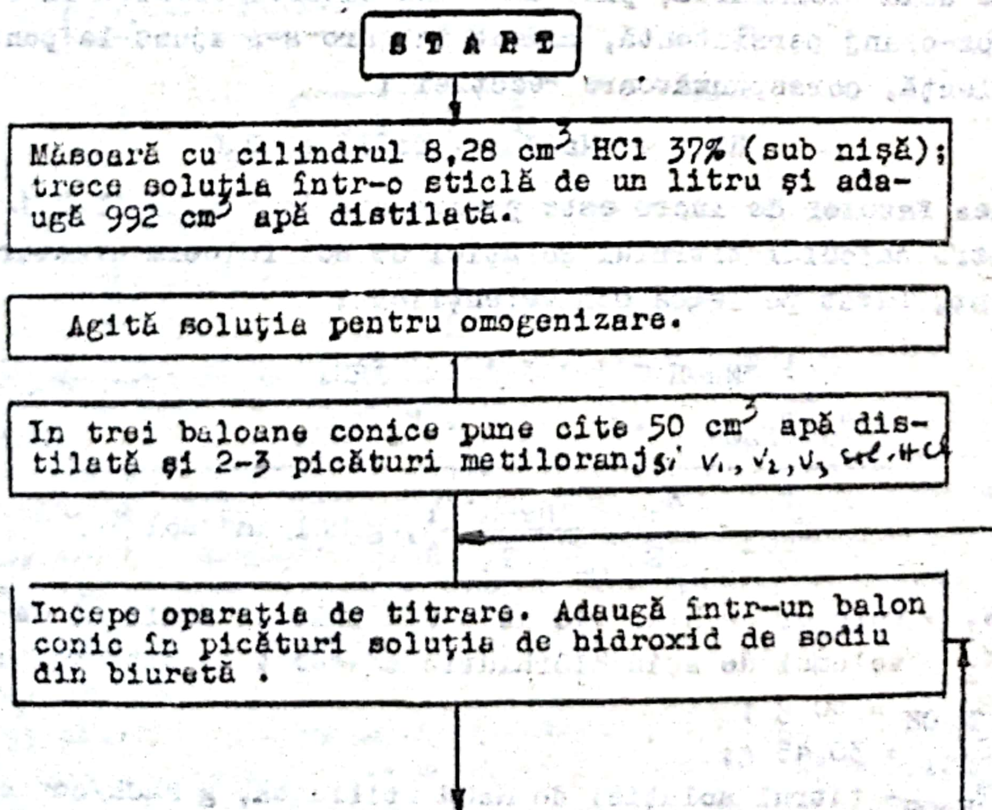
Date experimentale

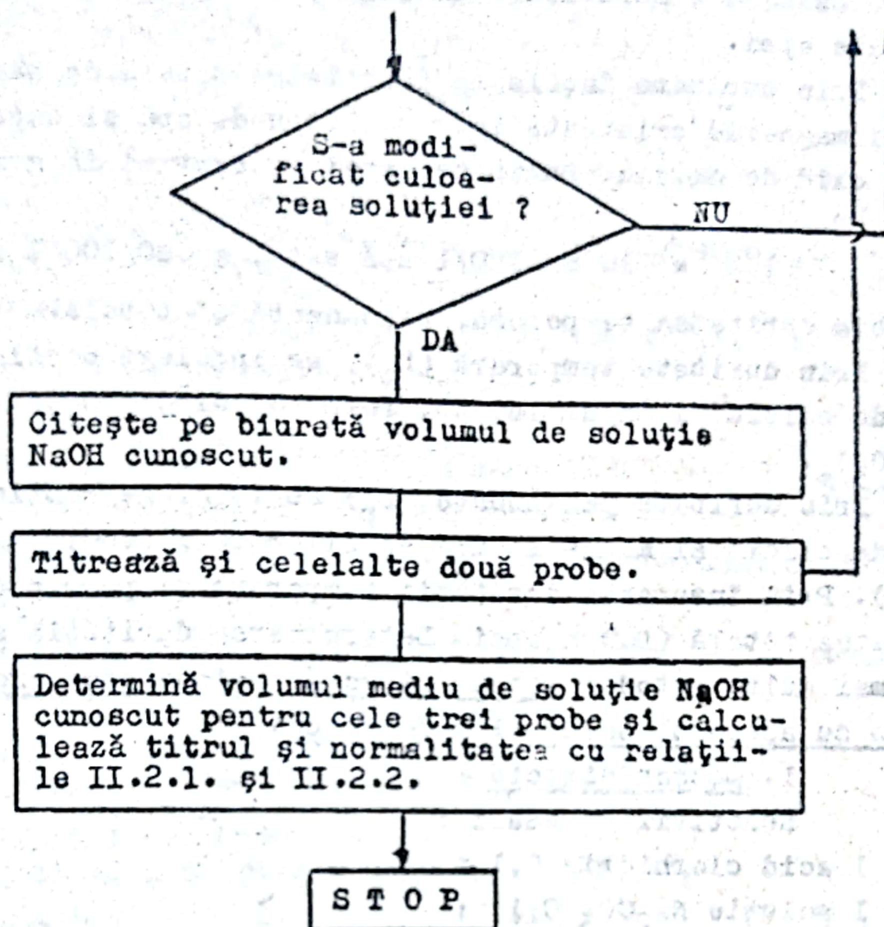
| Nr. det. | V, ml NaOH | T, $g/cm^3$ NaOH | V, $cm^3$ HCl | ~~V, $cm^3$ HCl~~ | T, $g/cm^3$ HCl | n, $echivg.l^{-1}$ HCl |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | | | | | | |
| 2. | | | | | | |
| 3. | | | | | | |

Prezentaţi un exemplu de calcul.

Schema II.2.1.

Stabilirea titrului şi normalităţii soluţiei de HCl






Lucrarea II.3.

DETERMINAREA DURITATII APEI

Un rol important în aprecierea posibilităţilor de folosire a apei într-un anumit scop, de încadrare în limitele prevăzute prin condiţiile de calitate, îl are analiza apei. Aceasta se realizează printr-un număr mare de tehnici de lucru, privind determinarea caracteristicilor fizice, organoleptice, chimice, biologice, bacteriologice etc.

Apele naturale conţin diverse substanţe dizolvate sau în stare dispersă (coloidal, suspensie). Cantitatea de săruri dizolvate şi natura lor chimică depinde de compoziţia straturilor întîlnite la suprafaţă şi în interiorul scoarţei terestre, de sursa de alimentare etc.

Pentru utilizarea apei în scopuri industriale, de exemplu ca apă de răcire sau pentru obţinerea aburului, foarte importantă este

natura chimică a sărurilor dizolvate, în special a celor care dau duritate apei.

Prin duritate înţelegem cantitatea totală de săruri de calciu şi magneziu existentă într-un litru de apă şi exprimată în grame oxid de calciu. Duritatea apei se exprimă în grade de duritate, $^{o}D$.

$$1^{o}D = 10 \text{ mg CaO/l apă sau } 1 \text{ g CaO/100 l apă}$$

Deosebim duritatea temporară, permanentă şi totală.

Prin duritate temporară ($D_t$), se înţelege conţinutul în săruri de calciu şi magneziu, sub formă de dicarbonaţi, $Ca(HCO_3)_2$ , $Mg(HCO_3)_3$.

Prin duritate permanentă ($D_p$) se înţelege conţinutul în săruri de calciu şi magneziu ale acizilor tari ($CuCl_2$, $MgCl_2$, $CuSO_4$, $MgSO_4$). Prin însumarea durităţii temporare şi permanente se obţine duritatea totală ($D_T$) a apei. Determinarea durităţii se poate face prin mai multe metode: metoda directă, metoda complexometrică şi metoda cu ajutorul soluţiilor de săpun.

1. Metoda directă

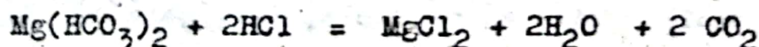
Reactivii necesari :

- 0,5 l acid clorhidric 0,1 n;
0,250 l soluţie $Na_2CO_3$ 0,1 n;
- 0,250 l soluţie NaOH 0,1 n;
- indicator metiloranj.

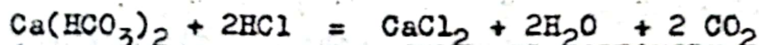
Determinarea durităţii temporare, $D_t$.

Se măsoară cu un cilindru 100 $cm^3$ apă de analizat, se introduc într-un pahar sau balon conic de 250 $cm^3$, se adaugă cîteva picături de metiloranj şi se titrează cu acid clorhidric 0,1 n (titru cunoscut). Titrarea se opreşte exact la punctul de echivalenţă, deoarece pe aceeaşi probă se determină în continuare duritatea totală. Succesiunea fazelor de lucru este prezentată în schema II.3.1.

In timpul titrării au loc următoarele reacţii :



$$Mg(HCO_3)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2O + 2\,CO_2$$



$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O + 2\,CO_2$$

Deci sărurile de $Ca^{2+}$ şi $Mg^{2+}$ care dau duritatea temporară sînt trecute în săruri ale durităţii permanente.

Calculul durităţii temporare se face astfel :

$$1\ E_{Ca(HCO_3)_2} \ldots\ 1\ E_{CaO} \ldots\ 1\ E_{HCl}$$
$$x\ g\ CaO \ldots\ V_{HCl} \cdot T_{HCl}$$

$$x = \frac{E_{CaO} \cdot T_{HCl} \cdot V_{HCl}}{E_{HCL}},\ g\ CaO/100\ cm^3\ \text{apă}$$

raportînd la un litru apă, transformat în mg CaO şi apoi în $^oD$, rezultă următoarea formulă calcul :

$$D_t = \frac{E_{CaO} \cdot T_{HCl} \cdot 1000 \cdot V_{HCl}}{E_{HCl}},\ ^oD \qquad (II.3.1)$$

unde: $V_{HCl}$ - volumul de soluţie acid clorhidric consumat la titrare, $cm^3$.

Cunoscînd normalitatea soluţiei de acid clorhidric, se poate calcula $T_{HCl}$ din formula :

$$n_{HCl} = \frac{T_{HCl} \cdot 1000}{E_{HCl}} \Rightarrow T_{HCl} = \frac{n_{HCl} \cdot E_{HCl}}{1000}$$

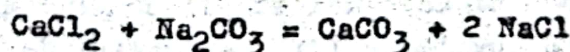
iar relaţia de calcul a durităţii temporare devine :

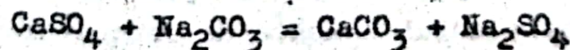
$$D_t = n_{HCl} \cdot E_{CaO} \cdot V_{HCl},\ ^oD \qquad (II.3.2)$$

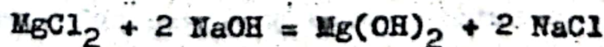
Determinarea durităţii totale

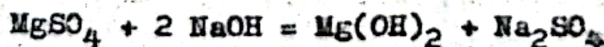
Proba utilizată la determinarea durităţii temporare se fierbe 10-15 minute pentru a îndepărta dioxidul de carbon, după care se adaugă cu pipeta 15 $cm^3$ soluţie $Na_2CO_3$ 0,1 n şi 15 $cm^3$ soluţie NaOH 0,1 n. Amestecul se fierbe încă 5-10 minute pentru a favoriza precipitarea sărurilor de calciu şi de magneziu care dau duritatea permanentă. Folosim schema de lucru II.3.1.

La adăugarea $Na_2CO_3$ şi NaOH au loc următoarele reacţii :


$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\ NaCl$$


$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$


$$MgCl_2 + 2\ NaOH = Mg(OH)_2 + 2\ NaCl$$


$$MgSO_4 + 2\ NaOH = Mg(OH)_2 + Na_2SO_4$$

După răcire, soluţia se filtrează pentru a separa precipitatul format, se spală filtrul de 2-3 ori cu apă bidistilată şi se titrează excesul de $Na_2CO_3$ şi NaOH din filtrat cu soluţia HCl 0,1n în prezenţă de metiloranj.

Separat, într-un balon conic se introduc 15 $cm^3$ soluţie

$Na_2CO_3$ 0,1 n şi 15 $cm^3$ soluţie NaOH 0,1 n, se adaugă 50 $cm^3$ apă bidistilată, 2-3 picături metiloranj şi se titrează cu soluţie acid clorhidric 0,1 n (proba oarbă). Duritatea totală se calculează cu relaţia :

$$D_T = n_{HCl}(V'_{HCl} - V_{HCl}) \cdot E_{CaO} \; , \; ^{o}D .$$

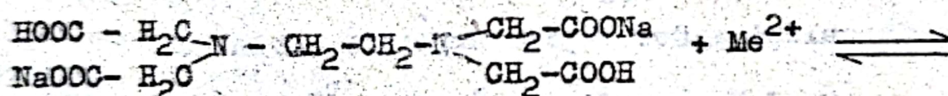
unde: $n_{HCl}$ - normalitatea soluţiei de HCl;
$V_{HCl}$ - acidul clorhidric consumat la titrarea excesului de NaOH şi $Na_2CO_3$ , $cm^3$;
$V'_{HCl}$ - acidul clorhidric consumat la proba oarbă, $cm^3$;
$E_{CaO}$ - echivalentul chimic al oxidului de calciu, g ;

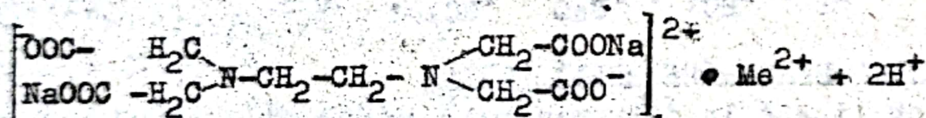
Cunoscînd durităţile $D_t$ şi $D_T$ poate fi determinată şi duritatea permanentă $D_p = D_T - D_t$.

### Determinarea durităţii totale prin metoda complexometrică

#### Principiul metodei

Metoda constă în complexarea cationilor $Ca^{2+}$ şi $Mg^{2+}$, cu sarea disodică a acidului etilen-diaminotetraacetic, (complexon III), în prezenţă de negru eriocrom T drept indicator, după reacţia :





Sfîrşitul complexării, atingerea punctului de echivalenţă, sînt puse în evidenţă prin virajul indicatorului de la roşu la albastru.

Indicatorul negru eriocrom T este un colorant organic care cu cationii formează complecşi coloraţi. Cînd un astfel de complex colorat se titrează cu complexon III, este descompus treptat datorită formării unui nou şi mult mai stabil complex al cationilor de calciu şi magneziu cu complexon III. La punctul de echivalenţă, culoarea iniţială a complexului formată de indicator cu cationii ce urmează să fie determinaţi dispare şi apare culoarea indicatorului liber.

#### Reactivii necesari

- soluţie tampon bazică (54 g $NH_4Cl$ se dizolvă în 350 $cm^3$ $NH_4OH$ concentrat şi se aduce cu apă distilată la 1 litru);
- soluţie 0,02 m de complexon III; (3,7224 g complexon III [$C_{III}$] se trec într-un balon cotat de 1000 $cm^3$ şi se aduc la cotă cu apă distilată);

- indicator negru eriocrom -T (amestec solid, mojarat, de indicator cu KCl şi NaCl în proporţie de 1:200).

Modul de lucru

La o probă de 100 $cm^3$ apă de analizat, se adaugă 5 $cm^3$ amestec tampon şi un vîrf de spatulă de indicator. Soluţia capătă o culoare roşie şi se titrează încet, în picături, cu soluţie de complexon III din biuretă pînă la schimbarea culorii în albastru.

Duritatea totală se calculează cu formula :

$$D_T = V \cdot F \cdot 1,22 \qquad (II.3.3.)$$

unde: V - soluţie complexon folosită la titrare, $cm^3$.

F - factorul soluţiei de complexon (pentru soluţie complexon III exact 0,02 m, F = 1 );

1,122-mg CaO care corespund la 1 $cm^3$ soluţie complexon III 0,02 m. Reprezintă totodată şi 1,122°D deoarece 1°D = 10 mg CaO în 1000 $cm^3$ apă.

Rezultatele experimentale se vor prezenta sub forma tabelelor de mai jos.

Tabelul II.3.1

Duritatea temporară prin metoda directă

| Nr. det. | N, $cm^3$ apă | V, $cm^3$ HCl | T, $g/cm^3$ HCl | $D_t$, °D |
|---|---|---|---|---|
| 1. | | | | |
| 2. | | | | |
| 3. | | | | |

Prezentaţi un exemplu de calcul.

Tabelul II.3.2.

Duritatea totală şi permanentă prin metoda directă.

| Nr. crt. | N, $cm^3$ apă | V', $cm^3$ HCl | V, $cm^3$ HCl | $D_T$, °D | $D_P$, °D |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | | | | | |
| 2. | | | | | |
| 3. | | | | | |

Prezentaţi un exemplu de calcul

Tabelul II.3.3.

Duritatea totală prin metoda complexometrică

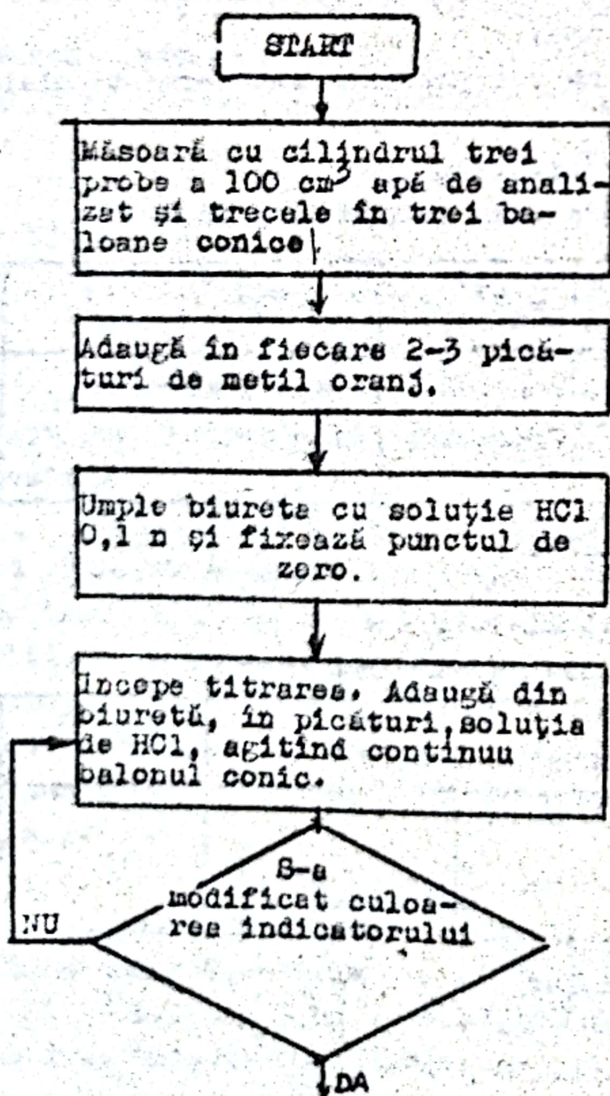
| Nr. crt. | N, $cm^3$ apă | $V_{C_{III}}$, $cm^3$ | $M_{C_{III}}$, moli/litru | $D_T$, $^oD$ |
|---|---|---|---|---|
| 1. | | | | |
| 2. | | | | |
| 3. | | | | |

Prezentați un exemplu de calcul.

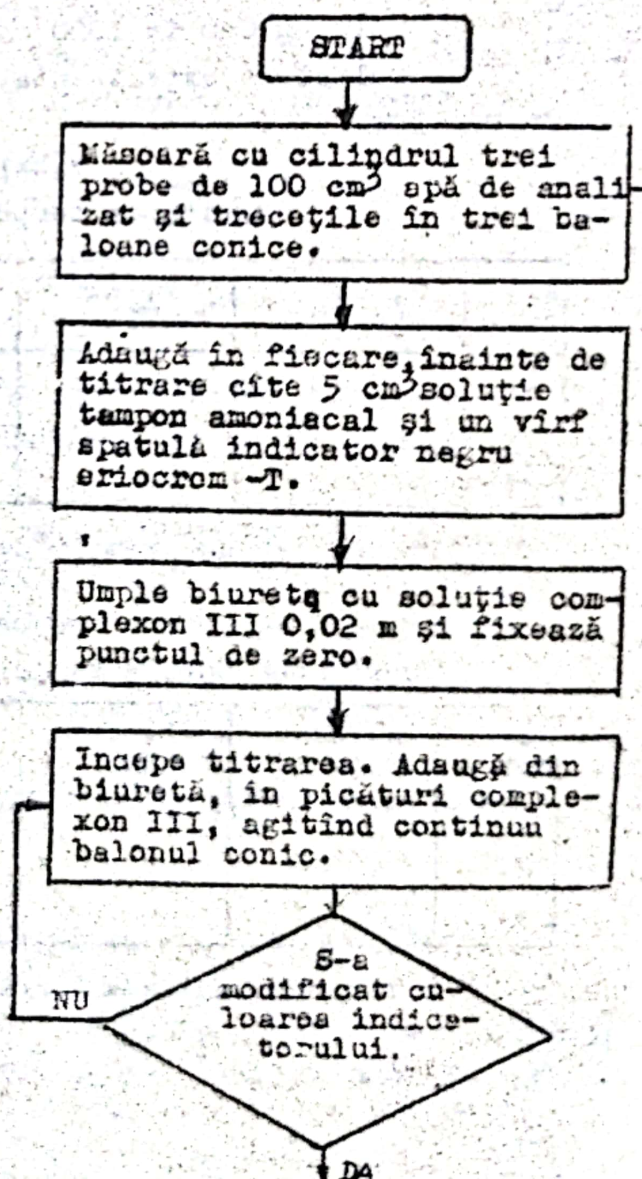
Schema II.3.1.

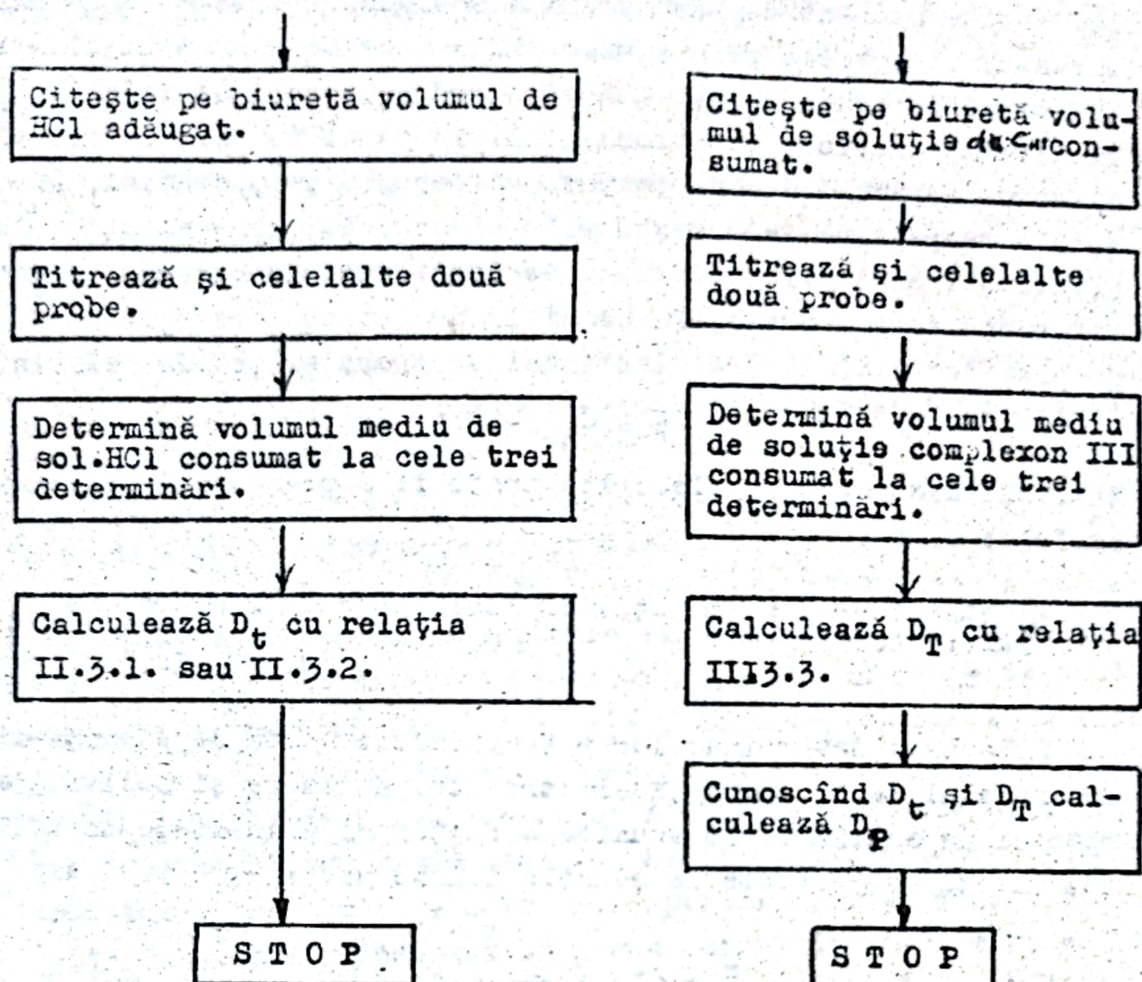
DETERMINAREA DURITATII APELOR

Duritatea temporară




Duritatea totală şi permanenta






Lucrarea II.4.

TITRAREA POTENŢIOMETRICĂ

Titrarea potenţiometrică are avantajul de a fi aplicabilă şi la soluţii opalescente, fluorescente, opace sau pentru care nu există indicatori.

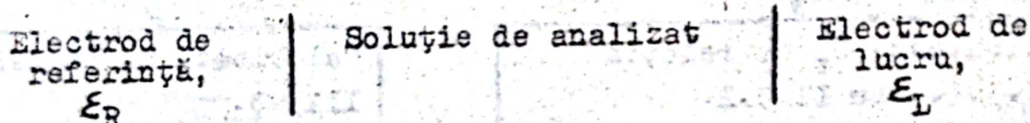
Metodele potenţiometrice de analiză constituie o grupă de metode electrochimice care se bazează pe determinarea potenţialului unui electrod adecvat, scufundat în soluţia de concentrat.

Electrodul reprezintă un sistem electrochimic constituit din două faze aflate în contact, caracterizat prin apariţia între cele două faze a unei diferenţe de potenţial electric, ca urmare a unei reacţii de transfer de sarcini electrice. La rîndul ei reacţia electrochimică este determinată de felul şi de activitatea speci-

lor ionice prezentate, de natura electrodului precum şi de mărimea curentului ce trece prin sistem. Prin asocierea acestui electrod (electrod de lucru) cu un alt electrod (electrod de referinţă), se realizează o celulă electrochimică. In cazul în care între cei doi electrozi apare, în mod spontan o diferenţă de potenţial, celula respectivă se numeşte pilă electrică. Forţa electromotoare (f.e.m.) a unei pile electrice se identifică în mărime şi semn cu diferenţa de potanţial, în condiţii de curent zero sau foarte apropiat de zero, dintre electrodul de lucru şi cel de referinţă.

$$E = \mathcal{E}_L - \mathcal{E}_R$$

In cazul nostru, pila electrică poate fi reprezentată schematic astfel:




La baza determinărilor potenţiometrice stă dependenţa dintre potenţialul de electrod şi electrodului de lucru şi activitatea speciei de analizat. In anumite condiţii experimentale această dependenţă este redată de ecuaţia lui Nernst:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^o \pm \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\pm}$$

unde: $\mathcal{E}^o$ - potenţialul standard al electrodului;
R - constanta gazelor perfecte;
T - temperatura absolută;
F - numărul lui Faraday;
n - numărul de electroni implicaţi în reacţia de electrod sau sarcina electrică a ionului determinat de potenţial;
$a_{\pm}$ - activitatea ionului determinat de potenţial (semnul + pentru cation, semnul - pentru anion).

In realizarea unei pile se utilizează diferite tipuri de electrozi de lucru şi de referinţă. După natura sistemului electrochimic se deosebesc electrozi de specia întîi, a doua, electrozi redox, electrozi cu membrană etc.

Un metal în contact cu soluţia unei sări solubile a metalului respectiv constituie un element din specia întîi. Un metal în contact cu o sare greu solubilă, sau un complex stabil al metalului

respectiv într-o soluţie a sării uşor solubilă, formează un electrod de specia a doua. Electrodul Ag/AgCl şi cel de calomel ca electrozi de specia a doua se utilizează cel mai frecvent ca electrozi de referinţă.

Electrozii membrană sînt sistemele electrochimice în care o membrană selectivă separă două soluţii de electroliţi, între care se stabileşte o diferànţă de potenţial electric datorita diferenţei de activitate a unui ion comun, aflat de ambele părţi ale membranei. Dacă concentraţia ionului respectiv dintr-o parte a membranei se menţine constantă, potenţialul electrodului va depinde de activitatea ionului din cealaltă parte.

Se cunoaşte un număr mare de electrozi cu membrană, dintre care cel mai bine studiat este electrodul specific pentru ionii de $H^+$. Titrarea potenţiometrică este o metodă de determinare a concentraţiei unei probe necunoscute, care se bazează pe urmărirea variaţiei potenţialului unui electrod indicator, aflat în proba de analizat, variaţie cauzată de adaosul soluţiei de titrare. Curba de titrare potenţiometrică este reprezentarea grafică a variaţiei potenţiometrului electrodului indicator, de fapt a f.e.m. a celulei, în funcţie de volumul de titrant adăugat. Deoarece între potenţialul electrodului indicator şi concentraţia probei titrate există o dependenţă logaritmică înseamnă că forma curbei de titrare potenţiometrică va fi logaritmică, sub formă de S, cu punct de inflexiune. Deci, cu o variaţie treptată în decursul titrării şi cu schimbarea bruscă în jurul punctului de echivalenţă.

Problema cea mai importantă în acest tip de titrare constă în stabilirea cu precizie a punctului de echivalenţă. Pentru aceasta sînt cunoscute metode grafice, instrumentale şi de calcul. In cazul metodei grafice, fig. II.4.1., se prezintă pe hîrtia milimetrică variaţia potenţialului electrodului de lucru în (mV), în funcţie de volumul de titrat adăugat şi se determina punctul de inflexiune a curbei de titrare. Determinarea punctului de echivalenţă dintr-o curbă de titrare se face cu ajutorul desenului auxiliar din fig. II.4.1. Se duc mai întîi tangentele la porţiunile iniţiale şi finale ale curbei de titrare. Se duce tangenta prin punctul de inflexiune şi prin intersecţiile cu primele tangente se duc paralele la axa E. Se duce o a doua diagonală prin paralelogramul ce se formează şi din intersecţia diagramelor se coboară o verticală. Aceasta intersectează axa V în punctul egal cu volumul de echivalenţă.

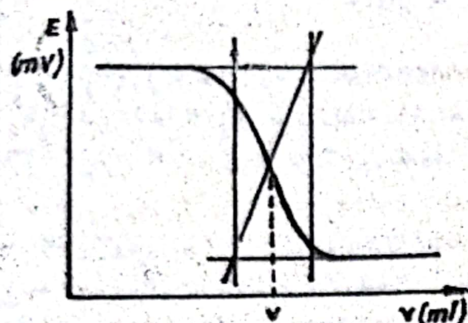



Fig.II.4.1. Determinarea volului de echivalență.

Partea experimentală

Practic se titrează o soluție de acid sulfuric de concentrație necunoscută cu soluție de NaOH de concentrație 0,1 n. In acest scop, într-un pahar Berzelius, de 100 ml, se introduc 10 ml (măsurați cu pipeta) soluție acid sulfuric de concentrație necunoscută și se diluează cu apă distilată pînă la volumul de 60 ml. In acest pahar se introduce agitatorul magnetic și cei doi electrozi, electrodul de sticlă, respectiv electrodul de calomel și se fixează pe plita agitatorului, fig.II.4.2. Se aduce deasupra paharului vîrful biuretei din care se adaugă în cantități mici soluție NaOH 0,1 n. După fiecare adăugare se citește la milivoltmetru valoarea potențialului. Se întocmește un tabel cu două coloane, în prima coloană se trece volumul de hidroxid adăugat, iar în cea de a doua potențialul în mV. După ce se realizează o variație bruscă de potențial se continuă adăugarea hidroxidului de sodiu pînă cînd practic potențialul rămîne constant. Succesiunea fazelor de lucru este prezentată în schema II.4.1.

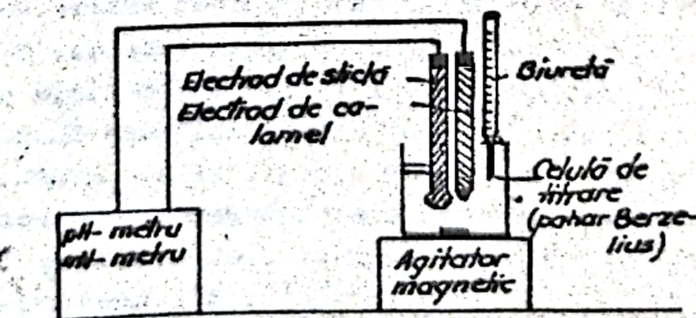



Fig.II.4.2. Schema instalației de titrare potențiometrică

Aparatură:

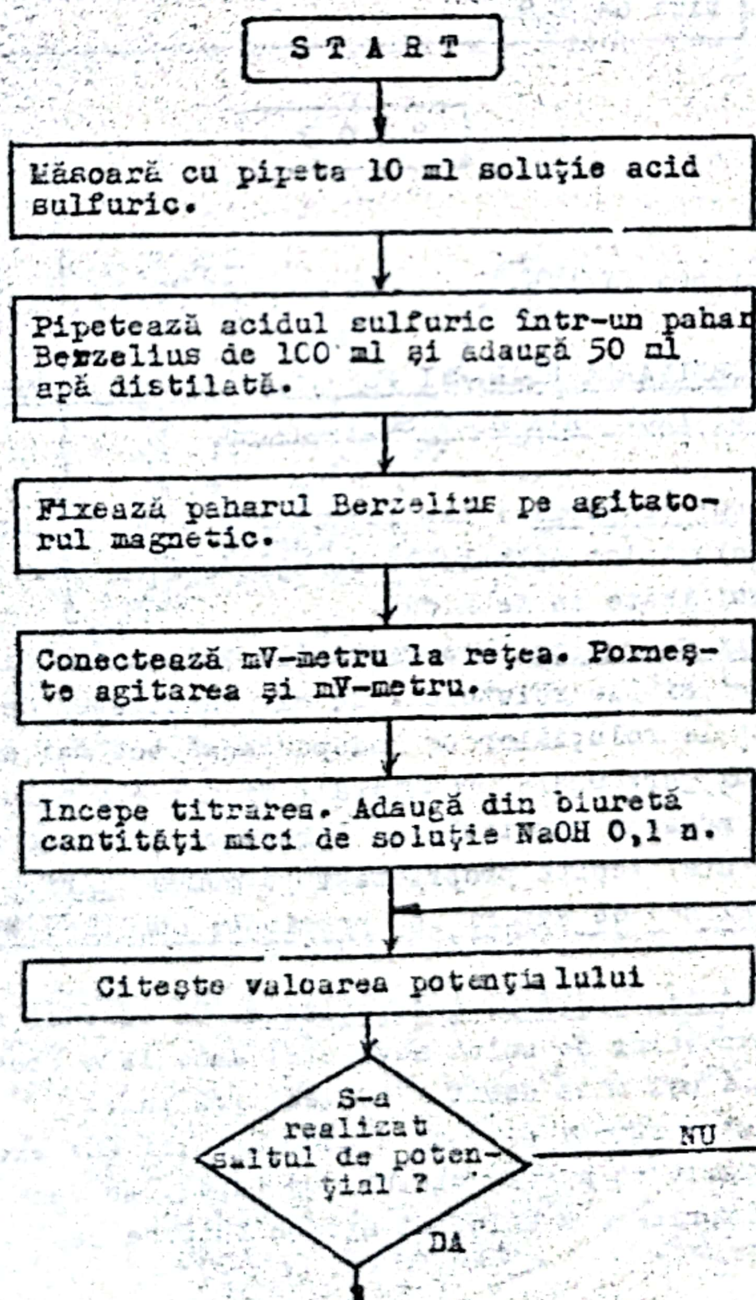
- milivoltmetru (pH-metru);
- biuretă;

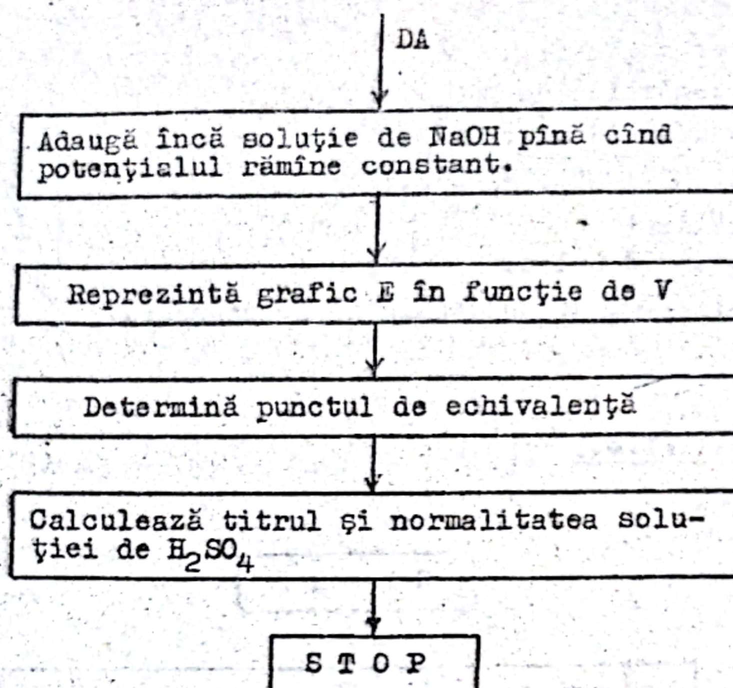
- agitator magnetic;
- pahar Berzelius de 100 ml;
- pipetă de 5-10 ml;
- cilindru gradat 50-100 ml;

Reactivi :

- soluție NaOH 0,1 n;
- soluție $H_2SO_4$ de concentrație necunoscută.

Schema II.4.1.






Lucrarea II.4.5.

DETERMINAREA SCADERII PUNCTULUI DE SOLIDIFICARE A SOLUTIILOR FATA DE A SOLVENTILOR

Scopul lucrării : familiarizarea studenţilor cu aplicarea legilor soluţiilor diluate la soluţii solide (cum sînt aliajele metalice utilizate în tehnică).

Principii teoretice. Proprietăţile soluţiilor diferă de cele ale solventului şi ale solutului. Cu cît cantitatea de solut creşte, proprietăţile soluţiilor se îndepărtează tot mai mult de cele ale solventului pur. Unele proprietăţi fizice ale soluţiilor depind numai de numărul particulelor solutului şi nu de natura substanţei dizolvate. Aceste proprietăţi se numesc mărimi coligative, cum sînt: presiunea de vapori ,p, presiunea osmotică $\pi$ , a soluţiilor etc.

Presiunea de vapori p, a soluţiilor. La aceeaşi temperatură, prezenţa particulelor de solut nevolatil duce la o presiune de vapori a soluţiei mai mică decît a solventului pur.

Analizînd diagrama de fază a unor soluţii (de exemplu soluţii apoase) comparativ cu a solventului pur (apa), se vede o deplasare a curbei de vaporizare a soluţiei apoase faţă de cea a apei spre

valori mai mici ale presiunii de vapori, figura II.4.5.1.

La aceeași temperatură, scăderea presiunii de vapori $\Delta_p$ va fi :

$$\Delta_p = p^o - p \qquad (II.4.5.1)$$

unde $p^o$ este presiunea de vapori a solventului pur, iar p, presiunea de vapori a soluției.

Scăderea presiunii de vapori $\Delta p$ a soluției față de cea a solventului pur este proporțională cu concentrația soluției, mai exact cu fracția molară $X_2$ a solutului, conform legii lui Raoult :

$$\Delta_p = p^o \cdot x_2 = p^o \frac{n_2}{n_1 + n_2} \qquad (II.4.5.2)$$

unde $n_1$, $n_2$ reprezintă numărul de moli de solvent respectiv de solut.

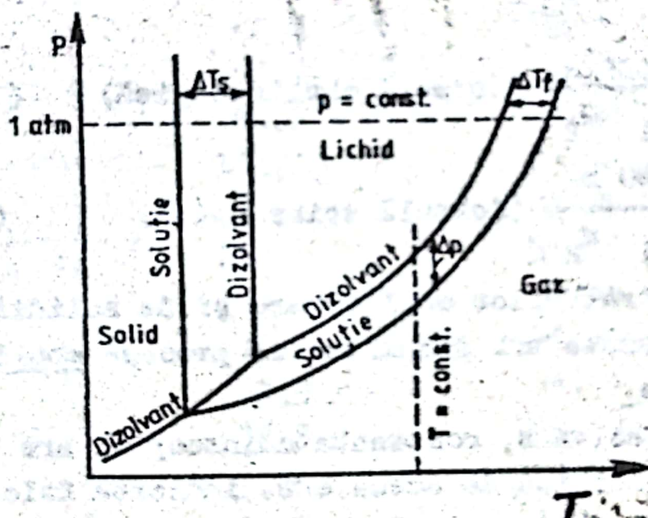



Fig.II.4.5.1. Diagrama de faze a soluției și a solventului pur.

Din figura II.4.5.1. se mai poate vedea că scăderea presiunii de vapori a soluției față de solventul pur, atrage după sine o creștere a temperaturii de fierbere ($\Delta T_f$) a soluției față de solventul pur și o micșorare a temperaturii de solidificare ($\Delta T_s$), în condițiile în care solutul nu este volatil (faza de vapori conține doar moleculele solventului) și faza solidă este formată din solvent pur.

Ca și scăderea presiunii de vapori $\Delta p$ și variațiile punctelor de fierbere $\Delta T_f$, respectiv de topire $\Delta T_s$, sînt proporționale cu

concentrația exprimată în molalități (b), a soluției :

$$\Delta T_f = T_f - T_f^o = K_E \cdot b \qquad (II.4.5.3)$$

$$\Delta T_s = T_s - T_s^o = K_C \cdot b \qquad (II.4.5.4)$$

unde $K_E$ este constantă ebulioscopică a solventului sau ridicarea punctului de fierbere, iar $K_C$, constanta crioscopică a solventului sau coborîrea punctului de solidificare (congelare).

Intr-adevăr pentru b = 1, valoarea lui $\Delta T$ în ambele cazuri este chiar K .

Dacă se utilizează mase de solvent $m_1$ și solut $m_2$, de mase moleculare $M_1$ respectiv $M_2$ formulele devin :

$n_2 = m_2/M_2$ moli solut corespund la $m_1$ solvent
b moli solut corespund la 1000 g solvent

$$b = \frac{1000\ m_2}{m_1\ M_2}$$

atunci:

$$\Delta T_f = K_E \frac{1000\ m_2}{m_1\ M_2} \text{ (formulă ebulioscopică)} \qquad (II.4.5.5)$$

$$\Delta T_o = K_C \frac{1000\ m_2}{m_1\ M_2} \text{ (formulă crioscopică)} \qquad (II.4.5.6)$$

Măsurarea temperaturilor de fierbere și de solidificare ale soluțiilor sînt cunoscute sub denumirea de procese ebulioscopice respectiv crioscopice.

Pentru același solvent, constanta crioscopică are valoare mai mare decît cea ebulioscopică de aceea este indicată folosirea metodei crioscopice atunci cînd se urmărește determinarea masei moleculare a solutului.

In tabelele II.4.5.1. și II.4.5.2. sînt date constantele ebulioscopice și crioscopice ale unor solvenți :

Tabelul II.4.5.1.

Constantele ebulioscopice $K_E$ ale unor solvenți

| Solvent | $K_E$ | $T_f$, °C | M |
|---|---|---|---|
| Apă | 0,513 | 18 | 100,0 |
| Benzen | 2,63 | 78,1 | 80,1 |
| Alcool etilic | 1,20 | 46,1 | 78,4 |
| Alcool metilic | 0,83 | 32,0 | 64,7 |

continuare la tab. II.[illegible].5.1.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cloroform | 3,85 | 119,4 | 61,2 |
| Tetraclorură de carbon | 5,02 | 153,8 | 76,8 |

Tabelul II.[illegible].5.2.

| Solvent | $K_C$ | M | $T_s$, °C |
|---|---|---|---|
| Apă | 1,860 | 18 | 0,00 |
| Benzen | 5,12 | 78,1 | 5,53 |
| Canfor | 49,8 | 152,23 | 179,0 |
| Argint | 120,0 | 107,9 | 961,9 |
| Aluminiu | 18,7 | 26,98 | 660,0 |
| Aur | 224,0 | 196,97 | 106,4 |
| Bariu | 145,0 | 137,34 | 714,0 |
| Beriliu | 15,4 | 9,01 | 1277,0 |
| Bismut | 47,0 | 208,98 | 271,3 |
| Calciu | 47,0 | 40,08 | 838,0 |
| Cadmiu | 54,0 | 112,40 | 320,9 |
| Cobalt | 101,0 | 58,93 | 1495,0 |
| Cupru | 74,9 | 63,54 | 1083,0 |
| Fier | 102 | 55,85 | 1536 |
| Litiu | 3,9 | 6,94 | 180,5 |
| Magneziu | 19,2 | 24,31 | 650,0 |
| Mangan | 71,9 | 54,94 | 1245,0 |
| Mercur | 39,3 | 200,59 | -38,4 |
| Nichel | 82,6 | 58,71 | 1453,0 |
| Osmiu | 633,0 | 190,2 | 3000,0 |
| Platină | 344,0 | 195,1 | 1769,0 |
| Plumb | 122,0 | 207,19 | 327,4 |
| Potasiu | 16,0 | 39,1 | 63,0 |
| Sodiu | 10,2 | 22,99 | 97,0 |
| Staniu | 35,0 | 118,69 | 231,9 |
| Wolfram | 614,0 | 183,85 | 3410,0 |
| Zinc | 35,0 | 65,37 | 419,6 |

Pe baza formulei crioscopice a soluţiilor se poate calcula temperatura la care are loc solidificarea unei soluţii solide (unui aliaj) metalice, precum şi realizarea diferitelor amestecuri antigel.

Prin dizolvarea unor săruri sau substanţe organice se obţin soluţii cu temperaturi de solidificare mai scăzute decît a solventului pur, tabelul II.5.3.

Tabelul II.5.3.

Cantităţi de substanţe care adăugate la 100 g apă dau soluţii ce se solidifică la temperaturi joase

| Substanţa (solut) | Temperatura de solidificare a soluţiei, °C | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | -5 | -10 | -15 | -20 | -25 | -30 | -40 | -50 | -60 |
| NaCl | 8,46 | 16,1 | 22,9 | 29,4 | 23,8 | - | - | - | - |
| $MgCl_2$ | 7,66 | 13,4 | 17,7 | 21,1 | 24 | 25,9 | - | - | - |
| $CaCl_2$ | 9,67 | 16,6 | 21,9 | 26,3 | 29,9 | 33,3 | 38,8 | 43,8 | - |
| etanol | 11,1 | 23 | 34 | 46 | 57,5 | 69,5 | 104 | - | - |
| lactat de sodiu | 10,5 | 19 | 27,5 | 34 | 42 | 49,5 | 64 | 80 | 100 |
| glicerină | 20,5 | 42 | 56 | 68 | 80 | 90,5 | 113 | 138 | - |
| glicol | 13 | 28 | 43 | 57,5 | 69,5 | 82 | 108 | 144 | - |

In tabelul II.5.4. sînt trecute cele mai utilizate soluţii antigel pe bază de etanol, glicerină sau etilenglicol.

Tabelul II.5.4.

Soluţii antigel

| Apă-alcool | | | Apă-glicerină | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Etanol % masă | $T_{solidif.}$ °C | Densitatea la 20°C | Glicerină % masă | $T_{solidif.}$ °C | Densitate la 20°C |
| 2,5 | -1,0 | 0,99363 | 10 | -1,6 | 1,02395 |
| 4,8 | -2,0 | 0,98971 | 20 | -4,8 | 1,04880 |
| 6,8 | -3,0 | 0,98658 | 30 | -9,5 | 1,07470 |
| 11,3 | -5,0 | 0,98006 | 40 | -15,4 | 1,10135 |
| 13,8 | -6,1 | 0,97670 | 50 | -23,0 | 1,12845 |
| 16,4 | -7,5 | 0,97336 | 60 | -34,7 | 1,15605 |
| 17,5 | -8,7 | 0,97194 | 70 | -38,9 | 1,18355 |
| 18,8 | -9,4 | 0,97024 | 80 | -20,3 | 1,21090 |
| 20,3 | -10,6 | 0,96823 | 90 | - 1,6 | 1,23755 |
| 22,1 | -12,2 | 0,96578 | 100 | -17,0 | 1,26362 |
| 24,2 | -14,0 | 0,96283 | | | |
| 26,7 | -16,0 | 0,95914 | | | |

continuare tabel II.1.5.4.

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Apă - etilenglicol | | |
| 29,9 | -18,9 | 0,95400 | 12,5 | -3,9 | 1,019 |
| 33,8 | -23,6 | 0,94715 | 17 | -6,7 | 1,020 |
| 39,0 | -28,7 | 0,93720 | 25 | -12,2 | 1,038 |
| 46,3 | -33,9 | 0,92193 | 32,5 | -17,8 | 1,048 |
| 56,1 | -41,0 | 0,90008 | 38,5 | -23,3 | 1,056 |
| 71,9 | -51,3 | 0,86311 | 44,0 | -28,9 | 1,069 |
| | | | 49,0 | -34,4 | 1,069 |
| | | | 52,5 | -40,0 | 1,073 |

Constantele crioscopice cresc în general cu creşterea temperaturii de topire a solventului. Unele substanţe cum sînt metalele în general au constante crioscopice de ordinul zecilor sau sutelor de grade, astfel încît cantităţi mici de adaosuri de aliere duc la scăderi însemnate ale temperaturilor de solidificare. In acest caz pentru măsurarea temperaturii se pot utiliza termometre obişnuite. In cazul solvenţilor uzuali (apă, benzen, cloroform, etc.) care au constante crioscopice mici, scăderea temperaturii de solidificare a soluţiilor este mică şi pentru ca diferenţa de temperatură să fie măsurată suficient de precis, trebuie folosite termometre cu sensibilitate mare, gradate în sutimi de grad (termometrul Beckmann), sau să se lucreze cu concentraţii mari, cînd însă soluţiile se îndepărtează de la comportarea ideală şi legile soluţiilor diluate nu se mai pot aplica.

In determinările experimentale este indicat să folosim un solvent cu o constantă crioscopică apreciabilă şi temperatură de topire relativ scăzută. In cazul substanţelor organice se poate utiliza ca solvent, camforul ($K_C$ = 49,8°, temperatură de topire 179°C), care în stare topită poate dizolva mulţi compuşi organici.

Măsurarea temperaturilor de solidificare a soluţiilor este cunoscută ca metodă <u>microcrioscopică</u> (RAST)

<u>Aparatură şi reactivi</u>

- termometru;
- tub capilar de sticlă în care se introduce proba;
- stativ metalic;
- trepied;
- clemă de susţinere;
- sită de azbest;

- bec de gaz;
- ochelari de protecţie;
- sticlă de ceas;
- spatulă din sîrmă inox;
- eprubete care conţin amestecuri formate din camfor şi cantităţi diferite dintr-o altă substanţă (naftalină, acenaften, etc)

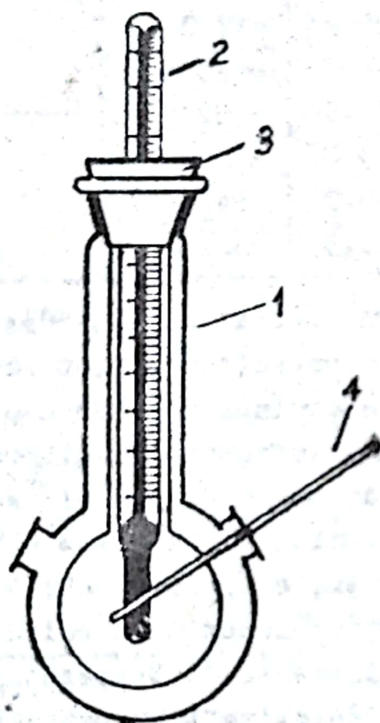



Fig.II.∴5.2. Aparat pentru determinarea punctului de topire.
1-balon sticlă termorezistentă; 2-termome∴u; 3-dop pentru fixarea termometrului; 4- tub capilar cu amestecul de analizat.

Succesiunea operaţiilor

Punctele de topire se determină pe mici cantităţi de soluţie (amestecuri) introduse în capilara de sticlă şi încălzite într-o baie de acid sulfuric concentrat.

ATENTIE ! Folosiţi ochelari de protecţie pentru a evita eventualele accidente, prin stropire cu acid sulfuric.

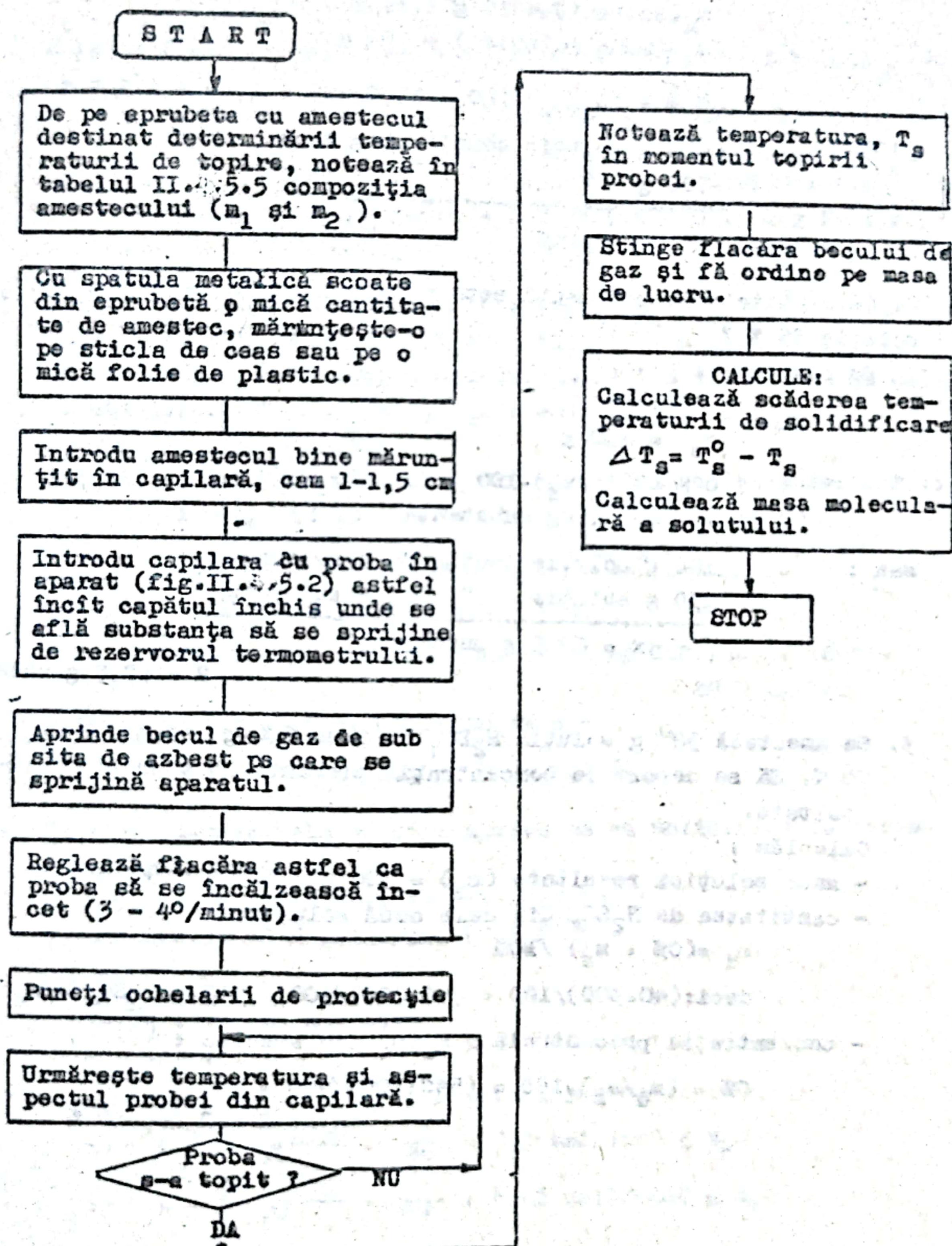
Modul de lucru reiese din schema de lucru II.∴5.1. Rezultatele măsurătorilor şi ale calculelor se vor trece în tabelul II.5.5

Tabelul II.5.5.

| $m_1$ (g) | $m_2$ (g) | $T_{solvent}$ ($^oC$) | $T_C$ ($^oC$) | $M_{solut}$ |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |

Schema II.4.5.1.

**Metoda microcrioscopică de determinare a temperaturii de solidificare şi a masei moleculare**



## Probleme rezolvate

1. Se cere concentrația procentuală a soluției dacă prin evaporarea a 600 g soluție se obțin 15 g sare.

Se cunoaște:

$m_d$(solutul) - 15 g sare

$m_s$ (masa soluției) - 600 g

$C\ \% = (m_d/m_s)\cdot 100 = 1500/600 = 2,5$; R = 2,5 %

sau: 600 g soluție conțin 15 g sare

100 g " x g sare

x = 2,5 %

2. Ce cantitate de substanță este necesară pentru a obține 250 g soluție 35 % ?

Se cunoaște :

$C\ \% = 35$

$m_s = 250$ g

$C\ \% = (m_d/m_s)\cdot 100$ ; $35 = (m_d/250)\cdot 100$

$m_d = 87,5$ g substanță

sau : 100 g soluție conțin 35 g substanță

250 g soluție " x g substanță

x = 87,5 g substanță

R = 87,5 g subst.

3. Se amestecă 300 g soluție $H_2SO_4$ 40 % cu 600 g soluție $H_2SO_4$ 70 %. Să se determine concentrația procentuală a soluției rezultate.

Calculăm :

- masa soluției rezultate ($m_s$) = 300 g + 600 g = 900 g
- cantitatea de $H_2SO_4$ din cele două soluții:

$m_d = (C\% \cdot m_s)/100$

deci: $(40\cdot 300)/100 + (70\cdot 600)/100 = 540$ g $H_2SO_4 = m_d$

- concentrația procentuală a $H_2SO_4$ din amestec :

$C\% = (m_d/m_s)\cdot 100 = (540\cdot 100)/900 = 60$

R = $H_2SO_4$ 60 %

4. Să se calculeze molaritatea şi titrul soluţiei 2n de clorură ferică. $A_{Fe} = 55,8$; $A_{Cl} = 35,5$ ;

$$M_{FeCl_3} = 55,8 + 3 \cdot 35,5 = 162,3$$

$$E_{FeCl_3} = 162,3/ 3 \cdot 1 = 54,1$$

Soluţia fiind 2n ⟹ 1 litru soluţie conţine 2 . 54,1 g $FeCl_3$

M (molaritatea) = g. $FeCl_3/M_{FeCl_3}$ = 108,2/162,3 = = 0,666 moli $FeCl_3$/ litri soluţie

$T_{FeCl_3} = g_{FeCl_3}/1000$ = 108,2/1000 = 0,1082 g $FeCl_3$/ ml soluţie

5. Pentru determinarea durităţii temporare, $D_t$, unei ape s-au luat în analiză 50 ml apă şi s-au titrat cu o soluţie de HCl în prezenţă de metiloranj, consumîndu-se 1,6 ml HCl. Sa se calculeze duritatea temporară, $D_t$, a apei ştiind că $T_{HCl}$ = 0,0036 g HCl/ml soluţie.

Reacţiile decurg de la echivalent la echivalent şi putem scrie:

1 E $g_{HCl}$(36,5 g) . . . . . . . 1 Eg CaO (28 g)

1,6 . 0,0036 g HCl . . . . . x, g CaO

$$x = 4,41 \cdot 10^{-3} \text{ g CaO} = 4,41 \text{ mg CaO}$$

1000 ml apă vor conţine: (4,41 mg CaO /50) . 1000 = = 88,2 mg CaO

Stiind că: $1^oD$ = 10 mg CaO/1000 ml apă

$$D_t = 88,2 / 10 = 8,2^oD$$

6. Care din următoarele soluţii apoase se va solidifica la temperatură mai joasă ?

a) soluţie cu 30% alcool etilic ($C_2H_5OH$) ;

b) soluţia cu 30 % glicerină ($C_3H_8O_3$);

Rezolvare :

$T_{C(a)}$ = ? $K_{H_2O}$ = 1,86

$T_C(b)$ = ?

concentraţia molală b, a soluţiilor va fi :

a) $b = \frac{30 \cdot 1000}{70} \cdot \frac{1}{46} = 9,3$ mol/1000 g $H_2O$

b) $b = \frac{30 \cdot 1000}{70} \cdot \frac{1}{92} = 4,65$ moli/1000 g $H_2O$

$\Delta T_C$ (soluție de alcool) = 1,86 . 9,3 = 17,3°C ;

$T_C$ = -17,3°C.

$\Delta T_C$ (soluție glicerină) = 1,86 . 4,65 = 8,6°C |

$T_C$ = - 8,6°C.

R: a) $T_C$ = -17,3°C;

b) $T_C$ = -8,6°C

7. Care trebuie să fie concentrația molală și procentuală de masă, a unui aliaj Fe-Ni, pentru ca temperatura de topire a aliajului să fie cu 150°C mai scăzută decît a fierului pur ?

Rezolvare :

$\Delta T_C$ = K . b

b = 150/102 = 1,47 moli atomi Ni/1000 g Fe

1,47 moli atomi Ni = 86,66 g Ni

$$\% Ni = \frac{86,66 \text{ g Ni} \cdot 100}{1086,6 \text{ g soluție}} = 7,8$$

R = b = 1,47 mol/1000 g solv.;

% Ni = 7,8

PROBLEME PROPUSE

1. Cîți moli substanță conțin 250 $cm^3$ soluție $H_3PO_4$ 20% cu $\rho$ = 1,11 $g/cm^3$ ?

R = 0,56 mol.

2. Cîți moli substanță conțin 400 g soluție $H_2SO_4$ 49% ?

R = 2 mol.

3. Se cere concentrația procentuală a soluției care conține 2,5 mol NaOH la 900 g apă.

R = 10 %.

4. Care este concentrația procentuală a unei soluții de: a) $HNO_3$ și b) $H_2SO_4$ , pentru ca la fiecare mol de acid să revină 20 moli apă ?

R: a) 15%;

b) 21%

5. Să se calculeze molalitatea și fracțiile molare ale unei soluții 20% sulfat de mangan.

R = 1,65 m; $X_{MnSO_4}$ = 0,0288

$X_{H_2O}$ = 0,971

6. Să se calculeze concentrația procentuală a unei soluții $MnCl_2$ 2 µ (molală).

R = 20,12 %

7. La analiza unei ape industriale s-a găsit că în 10 litri apă se găsesc 0,4 g $MgSO_4$, 0,2 g $CaSO_4$ şi 0,15 g $Ca(HCO_3)_2$. Să se determine $D_t$, $D_p$ şi $D_T$.

R = $D_t$ = 0,51°D; $D_p$ = 2,68°D;
$D_T$ = 3,19°D.

8. Duritatea totală a unei ape este 19°D şi are un conţinut de 22 mg $Ca^{2+}$/l. Să se calculeze duritatea magneziană şi calcică a apei.

R = $D_{T_{Ca}}$ = 3,08°D ;
$D_{T_{Mg}}$ =15,92°D.

9. Care este temperatura minimă la care un automobil poate fi lăsat iarna afară, fără pericol de a îngheţa lichidul de răcire, dacă se foloseşte un lichid antigel cu 50% etilenglicol în apă?

R = -30°C.

10. La ce temperatură se va solidifica un aliaj de cupru cu 15% staniu, dar un aliaj de staniu cu 15% cupru ?

R = 972,15°C; 134,95°C.

11. Care vor fi temperaturile la care încep să solidifice aliajele Fe-C de compoziţie: 5% C, 10% C, 15% C ? Să se precizeze cum este influenţată scăderea temperaturii de solidificare a aliajului cu creşterea concentraţiei ?

12. Ce concentraţie molală, respectiv procentuală trebuie să aibă un aliaj Fe-Ni, pentru ca temperatura de solidificare a sa, să fie mai mică cu 150°C decît a fierului pur ?

R = b = 1,46; % Ni = 7,8

# Capitolul III

# TERMODINAMICA SI CINETICA CHIMICA

## III.1. Termodinamica

Termodinamica studiază fenomenele fizice şi chimice însoţite de transformări calitative ale energiei, mai ales cele în care intervine căldura. Studiul acestor fenomene se poate face plecînd de la cîteva legi de bază, numite principiile termodinamicii.

Un sistem oarecare conţine, pe lîngă energie potenţială şi cinetică a corpului ca întreg, şi o energie internă, U, care cuprinde energiile de translaţie, vibraţie şi rotaţie ale moleculelor şi atomilor care alcătuiesc sistemul, energiile potenţială şi cinetică ale electronilor, energia nucleelor etc. Orice variaţie a energiei interne a sistemului este însoţită de o modificare a energiei în mediul exterior. Acest schimb de energie cu mediul are loc cel mai adesea pe două căi: prin schimb de căldură (Q) şi de lucru mecanic (W). Acesta din urmă, la rîndul său, apare în termodinamică cel mai frecvent ca lucru de volum.

Convenţia adoptată în termodinamică este de a considera pozitivă energia primită de sistem şi negativă - cea cedată. Expresia lucrului de volum elementar este :

$$dW = -pdV \qquad (1)$$

După principiul I al termodinamicii, energia (căldură şi lucru mecanic) primită de sistem serveşte la creşterea energiei sale interne :

$$dU = dQ + dW = dQ - pdV \qquad (2)$$

La volum constant, variaţia energiei interne este egală cu căldura primită sau cedată de sistem :

$$\Delta U_V = Q_V \qquad (3)$$

La presiune constantă însă intervine şi lucrul de volum; spre a ţine seama de lucrul de volum înmagazinat în orice sistem se foloseşte entalpia, H :

$$H = U + pV \qquad (4)$$

unde V este volumul propriu al sistemului şi p - presiunea sub care se găseşte. Efectul termic al unui proces fizic sau chimic desfăşu-

rat la presiune constantă este egal cu variaţia de entalpie

$$\Delta H_p = Q_p \quad (5)$$

Intrucît procesele chimice se desfăşoară de obicei la presiunea atmosferică (constantă), se foloseşte mai frecvent entalpia şi variaţia ei , ΔH. Aceasta din urmă se numeşte efect caloric la presiune constantă sau căldură de transformare (de topire, de vaporizare , de dizolvare, de reacţie etc.).

Energia internă şi entalpia sînt funcţii de stare, adică depind doar de starea actuală a sistemului şi nu de modul cum a ajuns în această stare. Ca urmare, şi variaţia lor într-un proces de trecere de la o stare 1 la alta 2 nu depinde decît de cele două stări (iniţială şi finală) şi nu de drumul urmat în decursul transformării:

$$\Delta H_{12} = H_2 - H_1$$

Energia internă şi entalpia sînt mărimi extensive, depind de cantitatea de substanţă din sistem. De obicei ele se raportează însă la un mol. In tabelele termodinamice (anexa III.1 ), entalpiile substanţelor se dau ca <u>entalpii standard de formare</u> , $H^o_{298}$. Prin convenţie, acestea se iau ca zero pentru elementele libere, în condiţii standard (1 atm., 298 K) şi aflate în forma alotropică cea mai stabilă în aceste condiţii. Pentru compuşi , ele reprezintă entalpia reacţiei de formare a unui mol de substanţă, plecînd de la elementele componente, condiţiile fiind mereu cele standard. Pentru ioni hidraţi (în soluţie apoasă infinit diluată) se ia ca referinţă ionul $H^+$, a cărui entalpie de formare se consideră egală cu zero.

Cînd procesul termodinamic studiat este o reacţie chimică, starea finală este reprezentată de produşii de reacţie, iar cea iniţială de reactanţi. Cu ajutorul entalpiilor de formare, entalpia standard de reacţie se calculează uşor :

$$\Delta H^o_{298} = \sum_i n_i H^o_{298,i} - \sum_j n_j H^o_{298,j} \quad (6)$$

unde indicii i se referă la produşi şi j la reactanţi, iar $n_i$, $n_j$ sînt coeficienţii stoechiometrici respectivi din ecuaţia reacţiei chimice.

Schimburile de căldură ce însoţesc reacţiile chimice reprezintă obiectul de studiu al <u>termochimiei</u>. Măsurătorile termochimice se fac cu ajutorul calorimetrelor. Dintre acestea, cele mai folosite sînt calorimetrele adiabatice, vase izolate termic de mediul înconjurător, cum ar fi vase Dewar (cu pereţi dubli, între care s-a evacuat aerul) sau vase izolate cu polistiren expandat etc. Izolarea nefiind perfectă, astfel de calorimetre sînt în realitate doar

semiadiabatice. Schimbul de căldură care totuşi mai există cu mediul extern poate fi însă evaluat şi, în măsurătorile de precizie, se fac corecţiile cuvenite.

Căldura degajată sau absorbită într-un proces provoacă modificarea temperaturii amestecului din vasul calorimetric. Din variaţia de temperatură şi capacitatea calorică a calorimetrului cu amestec se poate calcula cantitatea de căldură eliberată sau absorbită. Variaţiile de temperatură nu trebuie să fie prea mari, căci efectele calorice variază cu temperatura şi trebuie raportate la o temperatură constantă. De aceea se măreşte capacitatea calorică a calorimetrului prin introducere de apă, limitînd variaţia de temperatură la cîteva grade. Sînt atunci necesare însă termometre de precizie; se folosesc ca urmare termometre speciale (Beckmann) , gradate în sutimi de grade .

Schiţa unui calorimetru simplu este dată în fig. III.1. El este format din vasul de sticlă 1 (Dewar sau chiar un simplu pahar), izolat termic cît mai bine de mediu prin introducere într-un vas

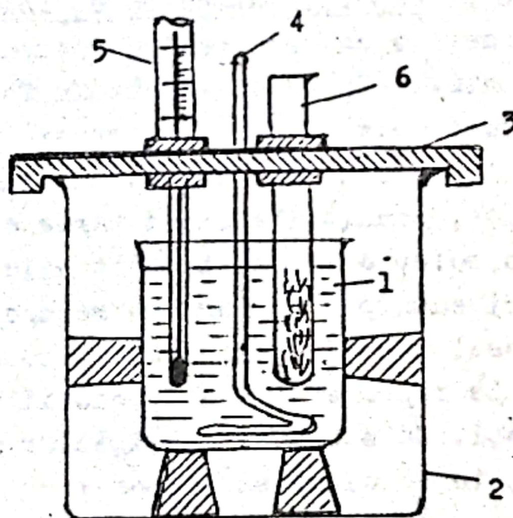



Fig.III.1. Calorimetru

mai mare (2), între ele găsindu-se aer, apă sau alt izolant termic. Calorimetrul este acoperit cu un capac (3), prevăzut cu orificii pentru agitator (4), termometru (5) şi pentru eprubeta cu substanţă (6).

Conform legii de bază a calorimetriei, cantitatea de căldură absorbită de calorimetru este egală cu cea degajată de sistemul de cercetat, cu care este în contact termic :

$$Q = \sum m_i c_i \Delta T \qquad (7)$$

$m_i$ fiind masele de substanțe cu călduri specifice $c_i$, care constitu ie calorimetrul cu soluția din el, iar T – diferența de temperatură măsurată în calorimetru.

Cea mai mare contribuție în sumă o are soluția sau apa din calorimetru, în timp ce suma capacităților calorice ale părților care alcătuiesc calorimetrul (pereții de sticlă, partea scufundată a termometrului, agitatorului etc.) este practic constantă pentru un aparat dat, fiind numită constanta calorimetrului, K :

$$K = \sum m_i c_i \qquad (8)$$

Ea reprezintă cantitatea de căldură necesară pentru a încălzi calorimetrul cu un grad. Ca urmare, căldura absorbită de calorimetru cu soluția din el este :

$$Q = (mc + K)\,\Delta T \qquad (9)$$

termenul mc referindu-se la apă (soluție) .

Constanta calorimetrului se poate evalua prin calcule sau (mai ades) se determină experimental pornind de la un proces al cărui efect termic este exact calculat.

Cantitatea de căldură eliberată (sau absorbită) de un proces oarecare va fi evident egală cu valoarea Q calculată și de semn contrar. Din ea, prin raportare la numărul de moli de substanță, n, se determină entalpia molară de proces :

$$\Delta H = -\,Q/n \qquad (10)$$

Lucrarea III.1.

DETERMINAREA ENTALPIEI DE DIZOLVARE A HIDROXIDULUI DE SODIU.

Scopul lucrării: Familiarizarea studenților cu metodica măsurătorilor calorimetrice, aplicate la determinări termochimice.

Principii teoretice

La amestecarea substanțelor cu formarea unor soluții, de regulă entalpiile nu sînt aditive, adică entalpia soluției rezultate va diferi de suma entalpiilor substanțelor care se amestecă. Această diferență, $H_d$ reprezintă efectul caloric al amestecării (în condiții izobare) și se numește entalpie de amestecare sau de dizolvare integrală. Acest efect termic se datorează interacțiunilor dintre componenți, care au ca efect și o variație de volum $\Delta V$ în urma

amestecării. Numai dacă intensitatea interacţiunilor dintre moleculele de acelaşi tip ale fiecăruia dintre componenţi în parte şi cea a interacţiunilor moleculelor diferite ale celor doi componenţi sînt egale, amestecarea nu este însoţită de variaţii de volum sau de entalpie şi soluţia obţinută se numeşte soluţie ideală. Sînt aproximativ ideale soluţiile obţinute din substanţe foarte asemănătoare între ele.

De obicei entalpia de dizolvare se raportează la un mol de substanţă dizolvată. Cînd entalpia de dizolvare este negativă, amestecarea se produce cu degajare de căldură şi amestecul se încălzeşte, iar dacă entalpia de dizolvare are valori pozitive (proces endoterm), sistemul îşi micşorează temperatura.

Dacă se pune condiţia ca adăugarea unui mol de component să se facă la o cantitate de soluţie atît de mare încît compoziţia să rămînă practic neschimbată, vorbim de <u>căldura diferenţială de dizolvare</u> (în cazul solventului), respectiv <u>căldura diferenţială de diluare</u> (pentru adăugarea unui mol,de solvent). Pentru o pereche dată solvent-solvent, această căldura variază cu concentraţia .

Pentru soluţii foarte diluate (exces mare de dizolvant faţă de solvent), adăugarea unor noi cantităţi de solvent practic nu mai produce un efect termic, adică entalpia de diluare tinde spre zero şi soluţia devine ideală în raport cu solventul. In acest caz, căldura integrală de dizolvare se confundă cu cea diferenţială de dizolvare. De aceea, determinările de călduri integrale de dizolvare se fac la diluţii destul de mari pentru ca să putem neglija căldura de diluare.

In lucrare se va determina căldura integrală de dizolvare a hidroxidului de sodiu în apă, pentru dizolvarea unei cantităţi de 4 g NaOH în 200 $cm^3$ (200 g) apă.

<u>Aparatura</u>

- calorimetru cu agitator;
- termometru cu precizie de $+0,1^{o}$;
- cilindru gradat de 200 $cm^3$;
- eprubetă cu dop ;
- balanţă cu precizia de ± 0,01 g.

<u>Substanţe</u>

- hidroxid de sodiu
- apă distilată.

<u>Succesiunea operaţiilor</u>

Se va lucra conform schemei III.1. Constanta calorimetrului se consideră cunoscută. Rezultatele măsurătorilor şi ale calculelor

se trec în tabelul III.1.

Tabelul III.1.

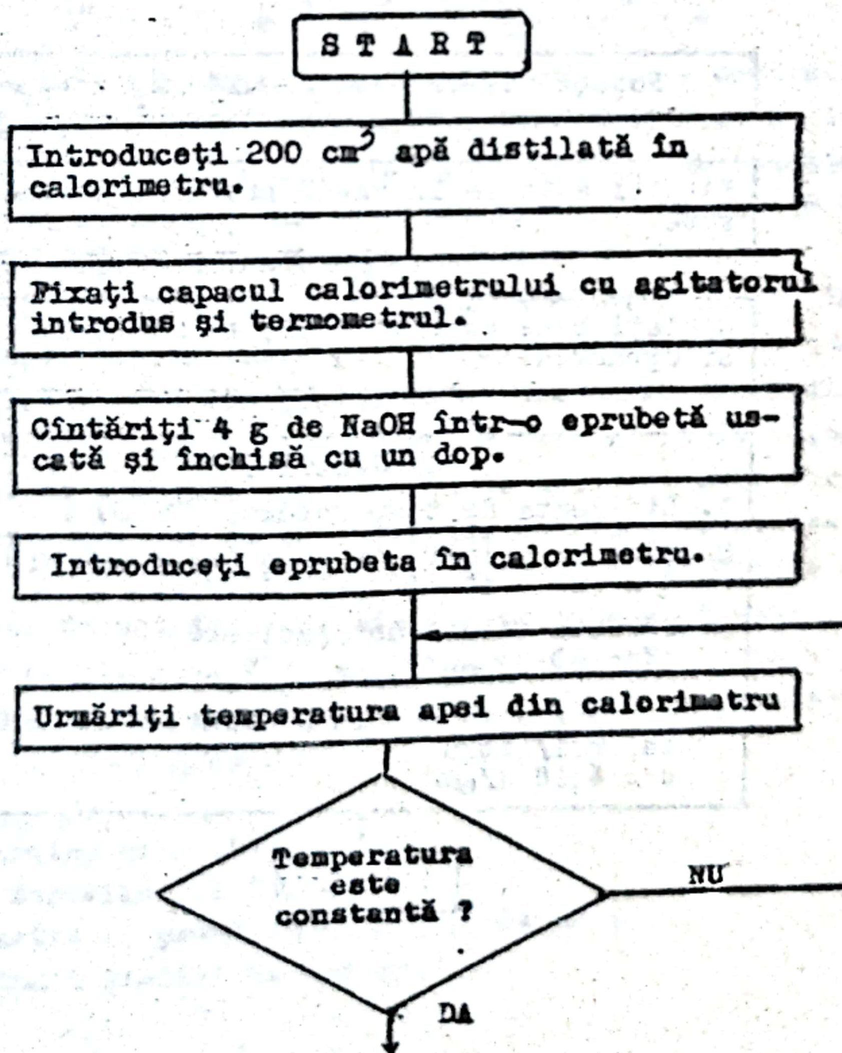
| Temperatura | | T(°C) | Masa soluției, (g) | Căldura primită de calorimetru, Q (kJ) | Căldura molară de dizolvare, $H_d$(kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|---|
| inițială $T_1$(°C) | finală $T_2$(°C) | | | | |
| | | | | | |

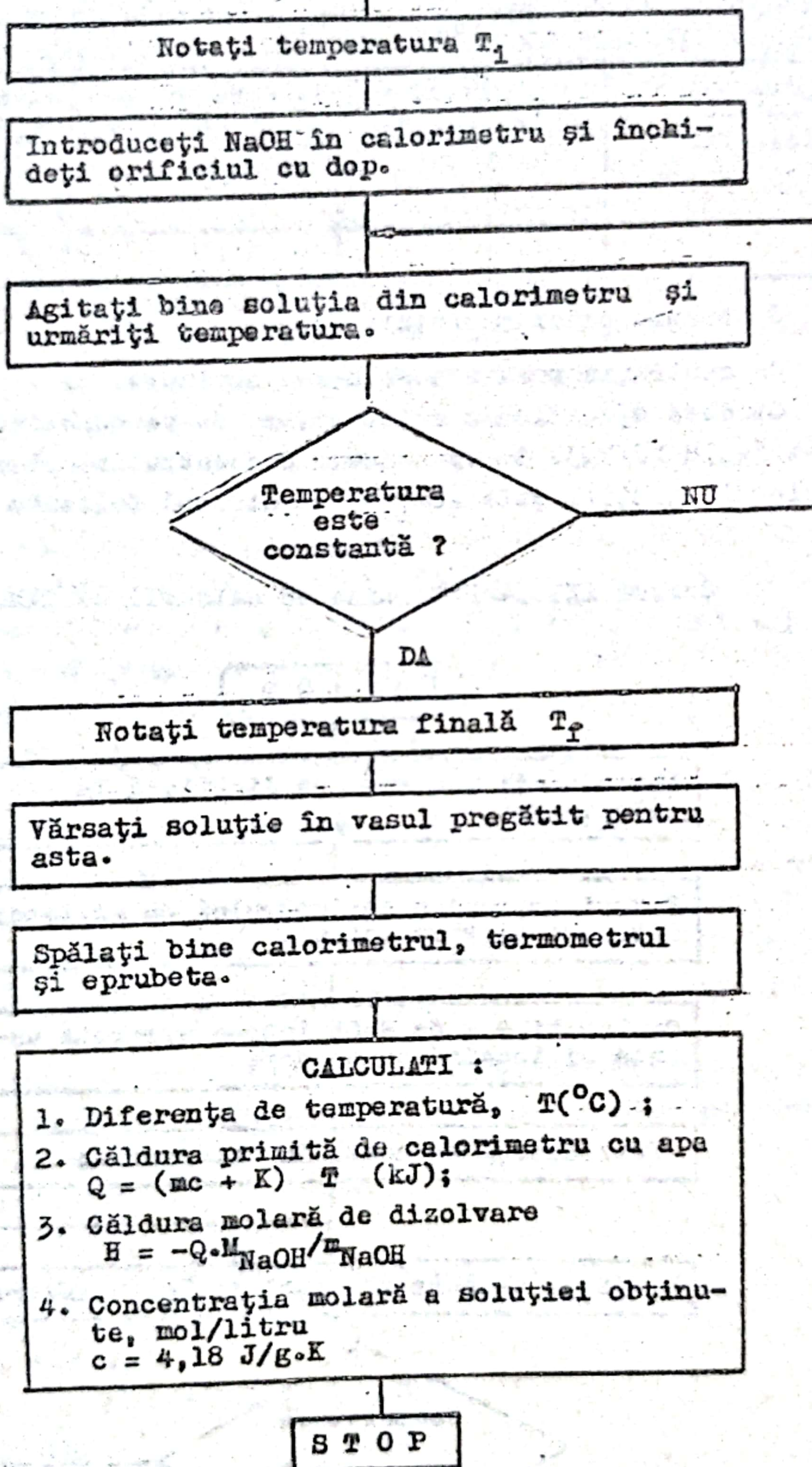
Constanta calorimetrului: K = J/K

Concentrația molară a soluției obținute: ml/litru.

Căldura specifică a soluției, c, se va considera egală cu cea a apei (4,18 kJ/kg). Se va calcula concentrația molară, presupunînd că volumul soluției este același cu al apei folosite (200 $cm^3$).

Schema III.1. Determinarea căldurii de dizolvare




Notaţi temperatura $T_1$
Introduceţi NaOH în calorimetru şi închideţi orificiul cu dop.
Agitaţi bine soluţia din calorimetru şi urmăriţi temperatura.
Temperatura este constantă ?
NU
DA
Notaţi temperatura finală $T_f$
Vărsaţi soluţie în vasul pregătit pentru asta.
Spălaţi bine calorimetrul, termometrul şi eprubeta.
CALCULATI :
1. Diferenţa de temperatură, T(°C) ;
2. Căldura primită de calorimetru cu apa $Q = (mc + K) \; T$ (kJ);
3. Căldura molară de dizolvare $H = -Q \cdot M_{NaOH}/m_{NaOH}$
4. Concentraţia molară a soluţiei obţinute, mol/litru
$c = 4,18$ J/g·K
S T O P

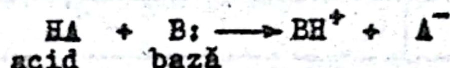
Lucrarea III.2.

## DETERMINAREA ENTALPIEI DE NEUTRALIZARE

Scopul lucrării: Cunoașterea metodelor experimentale de determinare a unor călduri de reacție.

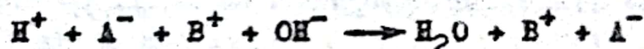
Principiile teoretice

Conform teoriei protolitice a acizilor și bazelor (Brönsted-Lowry), reacția de neutralizare este reacția de transfer a protonului de la un acid la o bază :



$$\underset{\text{acid}}{HA} + \underset{\text{bază}}{B:} \longrightarrow BH^{+} + A^{-}$$

In cazul unor soluții apoase de acizi și baze tari, datorită ionizării complete, ecuația reacției va fi de tipul :



$$H^{+} + A^{-} + B^{+} + OH^{-} \longrightarrow H_2O + B^{+} + A^{-}$$

Indiferent de natura acidului și a bazei, reacția de neutralizare propriu-zisă constă în formarea apei din ionul hidroniu și ionul hidroxid, astfel că ne putem aștepta la o entalpie de reacție unică pentru neutralizarea soluțiilor acizilor tari cu soluții de baze tari. Acest fapt este confirmat experimental.

In cazul acizilor și bazelor slabe, a căror ionizare în soluție apoasă nu este totală, entalpiei de neutralizare i se adaugă alte efecte termice datorate unor procese secundare ca: modificarea gradului de ionizare, asociere, hidratare, astfel încît valoarea măsurată diferă de cea pentru soluțiile de acizi și baze tari .

In lucrarea de față se va determina entalpia de neutralizare pentru reacția dintre soluții 0,5 molare de acid clorhidric și hidroxid de sodiu, folosind un calorimetru de constantă cunoscută, K. Se presupun căldurile specifice ale tuturor soluțiilor care intervin ca fiind egale cu cea a apei; densitățile soluțiilor se consideră de asemenea egale cu 1 $g/cm^3$.

Aparatura

- calorimetru cu agitator;
- pahar Berzelius de 250 ml;
- termometre cu precizia de $\pm$ 0,1° (două);
- 2 cilindri gradați de 200 ml.

Substanţe

- soluţie de hidroxid de sodiu 0,5 mol/l;
- soluţie de acid clorhidric 0,5 mol/l;
- hîrtie indicator.

Succesiunea operaţiilor

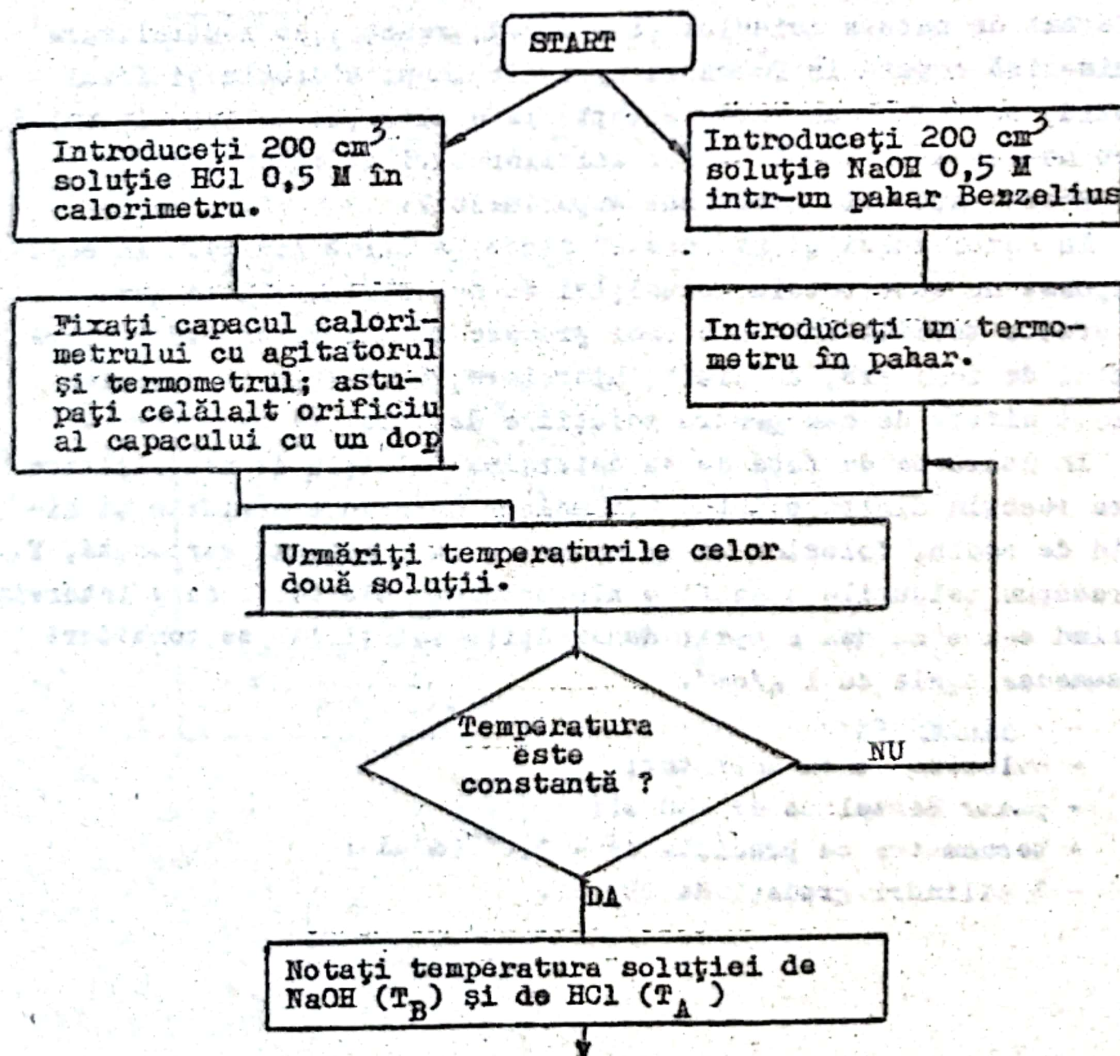
Se va lucra conform schemei III.2; rezultatele măsurătorilor şi ale calculelor se trec în tabelul III.2.

Tabelul III.2

| Temperatura soluţiei, °C | | | Căldura primită de calorimetru, Q (kJ) | Entalpia de neutralizare, $H_n$ (kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|
| NaOH $T_B$ | HCL $T_A$ | finale $T_f$ | | |
| | | | | |

Constanta calorimetrului, K = J/K

Schema III.2. Determinarea căldurii de neutralizare



Destupaţi orificiul din capacul calorimetrului şi turnaţi cît mai iute soluţia de NaOH; astupaţi orificiul din capac.

Agitaţi bine soluţia, urmărind temperatura.

Temperatura este constantă ?

NU

DA

Notaţi temperatura soluţiei de NaOH ($T_B$) şi de HCl ($T_A$).

Destupaţi orificiul din capacul calorimetrului şi turnaţi cît mai iute soluţia de NaOH; astupaţi orificiul din capac.

Agitaţi bine soluţia, urmărind temperatura.

Temperatura este constantă ?

NU

DA

Notaţi temperatura finală, $T_f$

Vărsaţi soluţie din calorimetru şi spălaţi calorimetrul, termometrul şi vasele.

**CALCULAȚI :**

1. Căldura primită de calorimetru cu soluția
   $Q=(200 \cdot c+K)(T_f-T_A)+200 \cdot c\,(T_f-T_B)$
2. Numărul de moli de NaOH (sau HCL)
   $n = 0{,}5 \cdot 200/1000$
3. Entalpia molară de neutralizare
   $H_n = -Q/n$
   $c = 4{,}18$ J/g.K

**STOP**

Lucrarea III.3.

VERIFICAREA LEGII LUI HESS

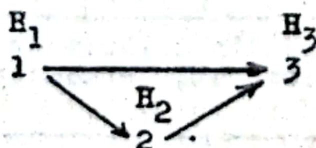
Scopul lucrării : Aprofundarea legilor termochimiei prin varificarea lor experimemtală.

Principii teoretice

Legea lui Hess, formulată în 1840, se poate enunța astfel : căldura de reacție este aceeași indiferent dacă se ajunge direct la produșii finali sau dacă reacția decurge în etape .

Legea este de fapt o consecință directă a principiului I al termodinamicii, după care variația de entalpie (sau de energie internă) pentru un proces dat nu depinde de drumul urmat. Din punct de vedere istoric însă, legea lui Hess a precedat formularea principiului I.

De obicei, aplicarea legii lui Hess se schematizează grafic pentru diferite procese sub forma triunghiului sau a ciclului Hess. Pentru trei stări de exemplu, 1, 2 și 3, cu entalpiile $H_1$, $H_2$ și $H_3$ respectiv și între care sînt posibile procesele de trecere din schema :




este valabilă relația :

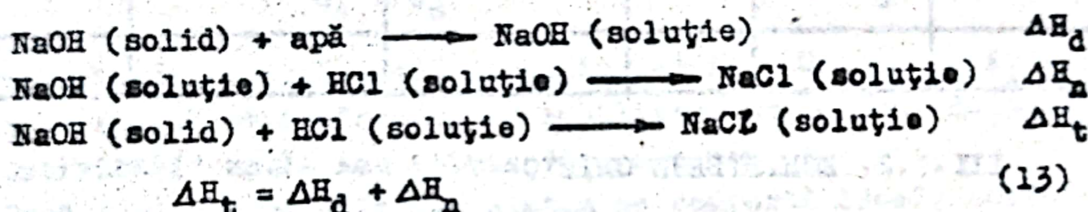
$$H_3 - H_1 = (H_3 - H_2) + (H_2 - H_1) \qquad (11)$$

sau

$$\Delta H_{1,3} = H_{2,3} + \Delta H_{1,2} \qquad (12)$$

Pe baza legii lui Hess, căldura unei reacții, a cărei determinare directă este imposibilă sau dificilă, se poate calcula dintr-un astfel de ciclu, cunoscînd căldurile celorlalte procese din ciclu.

Folosind căldura de dizolvare a hidroxidului de sodiu și cea de neutralizare a soluției de hidroxid de sodiu cu o soluție de acid clorhidric, determinate experimental în lucrările precedente, se poate calcula dintr-un ciclu Hess căldura de neutralizare a hidroxidului de sodiu solid cu o soluție de acid clorhidric :



NaOH (solid) + apă ⟶ NaOH (soluție) $\Delta H_d$

NaOH (soluție) + HCl (soluție) ⟶ NaCl (soluție) $\Delta H_n$

NaOH (solid) + HCl (soluție) ⟶ NaCl (soluție) $\Delta H_t$

$$\Delta H_t = \Delta H_d + \Delta H_n \qquad (13)$$

Pe de altă parte, se poate determina experimental direct entalpia reacției de neutralizare a hidroxidului de sodiu solid (4g) cu 400 cm³ soluție 0,25 M de acid clorhidric, din care să se calculeze $\Delta H_t$, verificînd astfel experimental legea lui Hess.

Aparatura

- calorimetru cu agitator;
- eprubetă cu dop;
- termometru cu precizia de ± 0,1°;
- 2 cilindri gradați de 200 cm³;
- balanță cu precizia de ± 0,01 g

Substanțe

- hidroxid de sodiu solid;
- soluție de acid clorhidric 0,5 M;
- apă distilată;
- hîrtie indicator.

Succesiunea operațiilor

Se va lucra conform schemei III.1 dar în calorimetru se va introduce inițial 200 cm³ soluție de acid clorhidric 0,5 M și 200 cm³ apă distilată și se va agita bine amestecul. Se vor calcula:

1. Diferența de temperatură T (°C);
2. Căldura primită de calorimetru cu soluție

$$Q = (mc + K)\,\Delta T \qquad (14)$$

3. Entalpia moleculară de neutralizare a hidroxidului de sodiu solid :

$$\Delta H_t = -Q \cdot \frac{M_{NaOH}}{m_{NaOH}} \qquad (15)$$

4. Suma $\Delta H_d + \Delta H_n$, folosind rezultatele lucrărilor precedente. Se va compara această sumă cu $\Delta H_t$.

Rezultatele măsurătorilor și cele ale calculelor se trec în tabelul III.3.

Tabelul III.3

| Temperatura soluției | | $\Delta T = T_f - T_i$ ($^oC$) | Căldura primită de calorimetru, $Q_t$ (kJ) | Entalpia de reacție, $\Delta H_t$ (kJ) | $\Delta H_d + \Delta H_n$ (kJ) |
|---|---|---|---|---|---|
| inițiale, $T_i$($^oC$) | finale $T_f$($^oC$) | | | | |
| | | | | | |

III.1.2. ECHILIBRUL CHIMIC

Starea de echilibru spre care tind reacțiile se caracterizează prin atingerea valorii minime a entalpiei libere G a sistemului, $G_{min}$ = constant sau $G_2 - G_1 = \Delta G = 0$

In cazul unei reacții :



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

echilibrul chimic se va realiza atunci cînd :

$$G_{reactanți\ (1)} = G_{produși(2)} \qquad (14.a)$$

$$G_2 - G_1 = \Delta G = 0 \qquad (15.a)$$

$G_{reactant(1)}$ și $G_{produși(2)}$ pot fi exprimate în funcție de potențialele chimice ale fiecărui component :

$$G_{reactanți} = a\,\mu_A + b\,\mu_B; \quad G_{produși} = c\,\mu_C + d\,\mu_D$$

Atunci :

$$G_1 = G_2 \Rightarrow a\,\mu_A + b\,\mu_B = c\,\mu_C + d\,\mu_D \qquad (16)$$

Potențialul chimic al unui component i poate fi exprimat :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \qquad (17)$$

Inlocuind în relația III.16 potențialele chimice ale fiecărui component cu expresia lui și restrîngînd termenii, obținem :

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \qquad (18)$$

La echilibru, $\Delta G = 0$ şi atunci :

$$-\frac{\Delta G^o}{RT} = \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \qquad (19)$$

Raportul $\Delta G^o/R$, la T = constant, este constant şi atunci şi raportul din membrul doi de sub logaritm va fi constant şi se notează cu K :

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \qquad (20)$$

Relaţia reprezintă legea acţiunii maselor. Constanta $K_a$ se numeşte constantă termodinamică de echilibru, nu depinde de modificarea activităţii unuia sau altuia din componenţi.

Dacă toţi componenţii din sistem se comportă ideal, astfel încît activitatea "a" tinde către concentraţia "c" şi factorul de activitate f = 1, astfel încît :

$$a = c \quad \text{sau} \quad a = x,$$

legea acţiunii maselor se poate scrie sub forma :

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \qquad (21)$$

Din punct de vedere calitativ echilibrul este caracterizat prin principiul lui Le Chatelier enunţat astfel : Dacă asupra unui sistem aflat în echilibru termodinamic, se exercită din exterior o acţiune, care duce la modificarea unui parametru intensiv (o constringere), atunci în sistem se vor petrece acele fenomene care diminuează constrîngerea.

Lucrarea III. 4.

## DEPLASAREA ECHILIBRULUI CHIMIC

Scopul lucrării. La baza multor procese industriale stau reacţiile reversibile de echilibru.
Cunoscînd compoziţia unui sistem la echilibru se poate afla randa-

mentul de transformare a materiei prime în produs, sau se pot modifica în așa fel parametrii de reacție încît echilibrul să poată fi deplasat în sensul dorit.

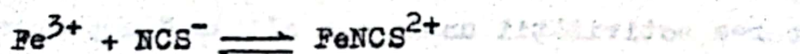
Principii teoretice

Echilibrul unui sistem chimic este o stare care se menține constantă atîta timp cît nu se modifică condițiile (de temperatură, concentrație, presiune), în care s-a stabilit.

La modificarea unui parametru (concentrație, temperatură, presiune), în sistem are loc o variație a compoziției sistemului, care se resimte prin deplasarea echilibrului.

Astfel, dacă se modifică concentrația unuia din reactanți sau produși de reacție în sistemul de reacție la echilibru, concentrația celorlalți componenți se va modifica în sensul în care sistemul tinde să restabilească un nou echilibru, astfel încît, constanta de echilibru să rămînă neschimbată.

Experimental se va urmări deplasarea echilibrului într-un sistem omogen, ca de exemplu readția :

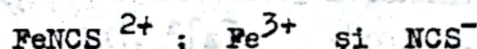


$$Fe^{3+} + NCS^- \rightleftharpoons FeNCS^{2+}$$

Constanta de echilibru a reacției se scrie :

$$K_C = \frac{[FeNCS^{2+}]}{[Fe^{3+}]\cdot[NCS^-]} \qquad (22)$$

In calculul constantei de echilibru se folosesc concentrațiile de echilibru a fie ărui ion :



$FeNCS^{2+}$ ; $Fe^{3+}$ și $NCS^-$

Ionul $FeCNS^{2+}$ are culoarea roșie pe cînd ceilalți doi ioni $Fe^{3+}$ și $NCS^-$ sînt incolori, ceea ce ne permite să putem determina concentrația ionului $FeCNS^{2+}$ printr-o metodă calorimetrică.

Conform legii lui Bouguer-Lambert și A.Beer, intensitatea culorii soluției depinde de concentrația C și de grosimea h a stratului de soluție studiată, după relația :

$$\frac{C_{et}}{C_x} = \frac{h_{et}}{h_x} \qquad (23)$$

unde: $C_{et}$ - reprezintă concentrația în ioni de $FeNCS^{2+}$ a soluției etalon utilizată ( a cărei concentrație se cunoaște);

$C_x$ - concentrația în ioni de $FeNCS^{2+}$ a soluției de studiat;

$h_{et}$ şi $h_x$ - înălţimile soluţiilor din proba etalon, respectiv a soluţiei de cercetat.

Proba de etalon este astfel preparată încît toţi ionii reactanţi $NCS^-$ incolori să fie trecuţi sub formă de ioni $FeNCS^{2-}$ coloraţi. In proba etalon $[NCS^-] = [FeNCS^{2+}]$. Pentru aceasta în soluţia cu ioni $NCS^-$ de concentraţie cunoscută se adaugă un exces de ioni $Fe^{3+}$ pentru toţi ionii de $NCS^-$ să treacă, sub formă de $FeNCS^{2+}$

Aparatură şi reactivi

- Aparat din fig. III.2;
- 4 biurete de 25 $cm^3$;
- Balanţă analitică;
- Trompă de vid;
- Pahar Berzelius de 50 $cm^3$;
- Soluţie de $Fe(NO_3)_3$, 0,20 m;
- Soluţie $NH_4NCS$, 0,002 m

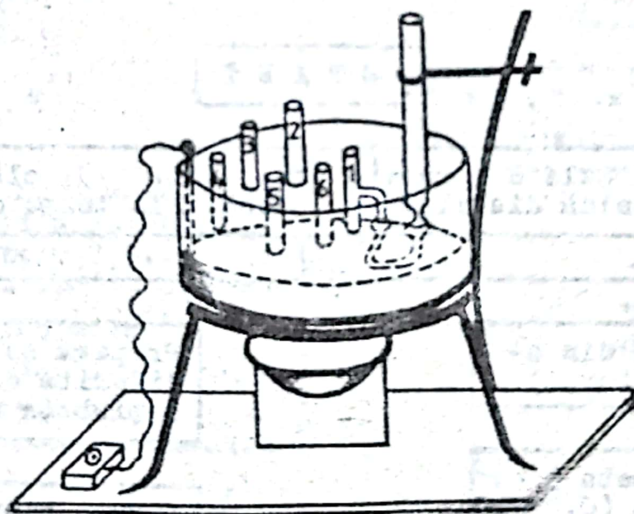


Fig.III.2.

Succesiunea operaţiilor

Pregătirea soluţiilor de concentraţii diferite se face conform schemei III.1.3.

Determinările experimentale se efectuează urmărind schema III.1.4 şi rezultatele se trec în tabelul III.

Tabelul III.

| Eprubeta nr. n=1,2..... 6 | "h"x(2,3..6) coloana de soluție (x) din eprubetele: 2,3,..6 | "h"et coloana de soluție etalon, cu intensitatea culorii egală cu cele din : $h_{x2}$... $h_{x6}$ | Conc. inițială, m/l | | | | $X_C$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $C_{Fe^{3+}}$ | $C_{NCS^-}$ | $C_{Fe^{3+}}$ | $C_{NCS^-}$ | |
| 1. | | | | | | | |
| 2. | | | | | | | |
| 3. | | | | | | | |
| ⋮ | | | | | | | |

Schema III.3. Prepararea soluțiilor

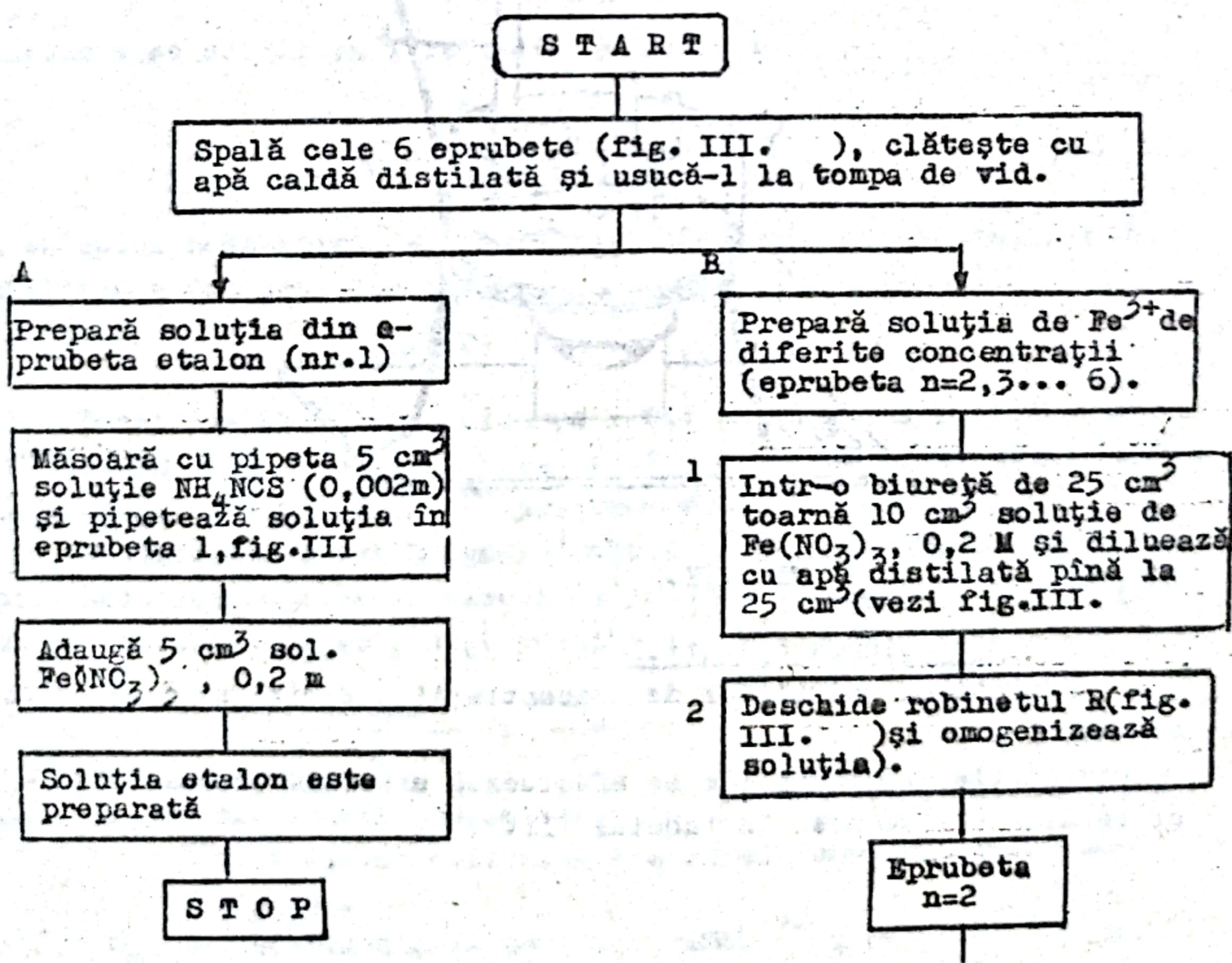
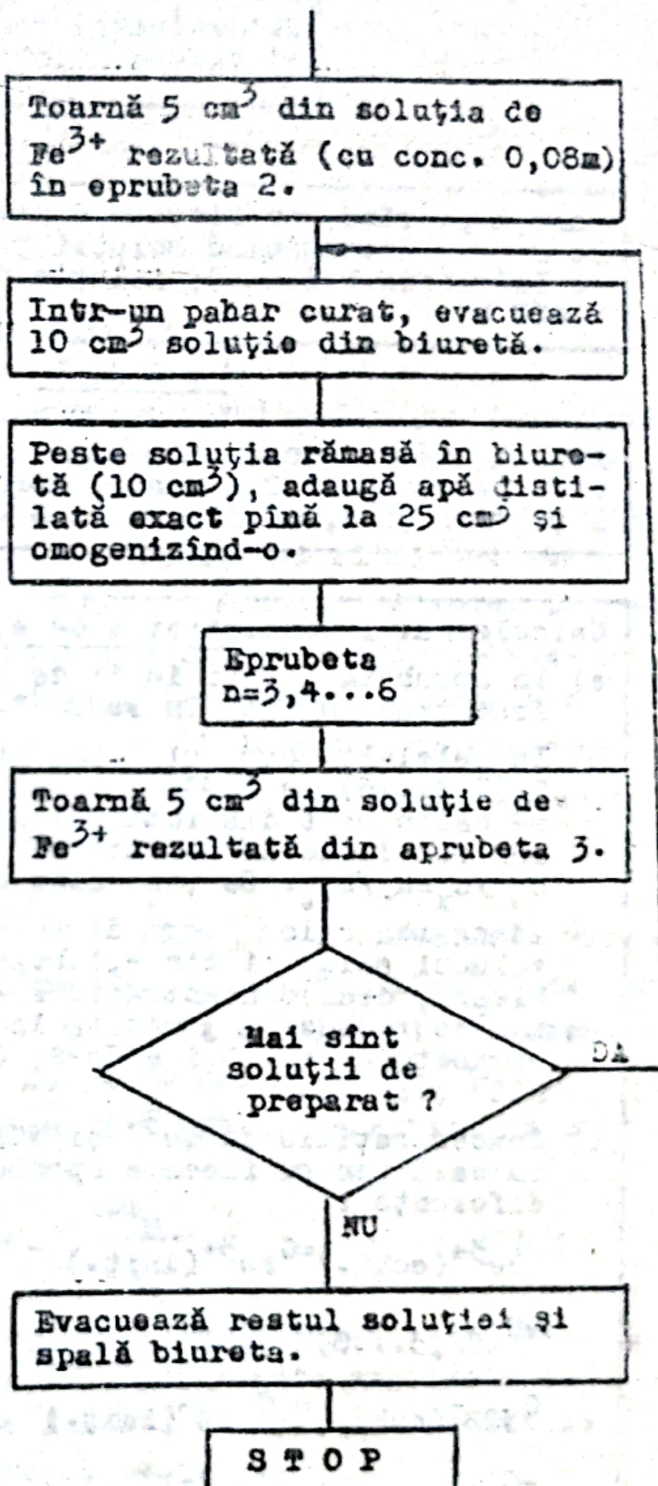


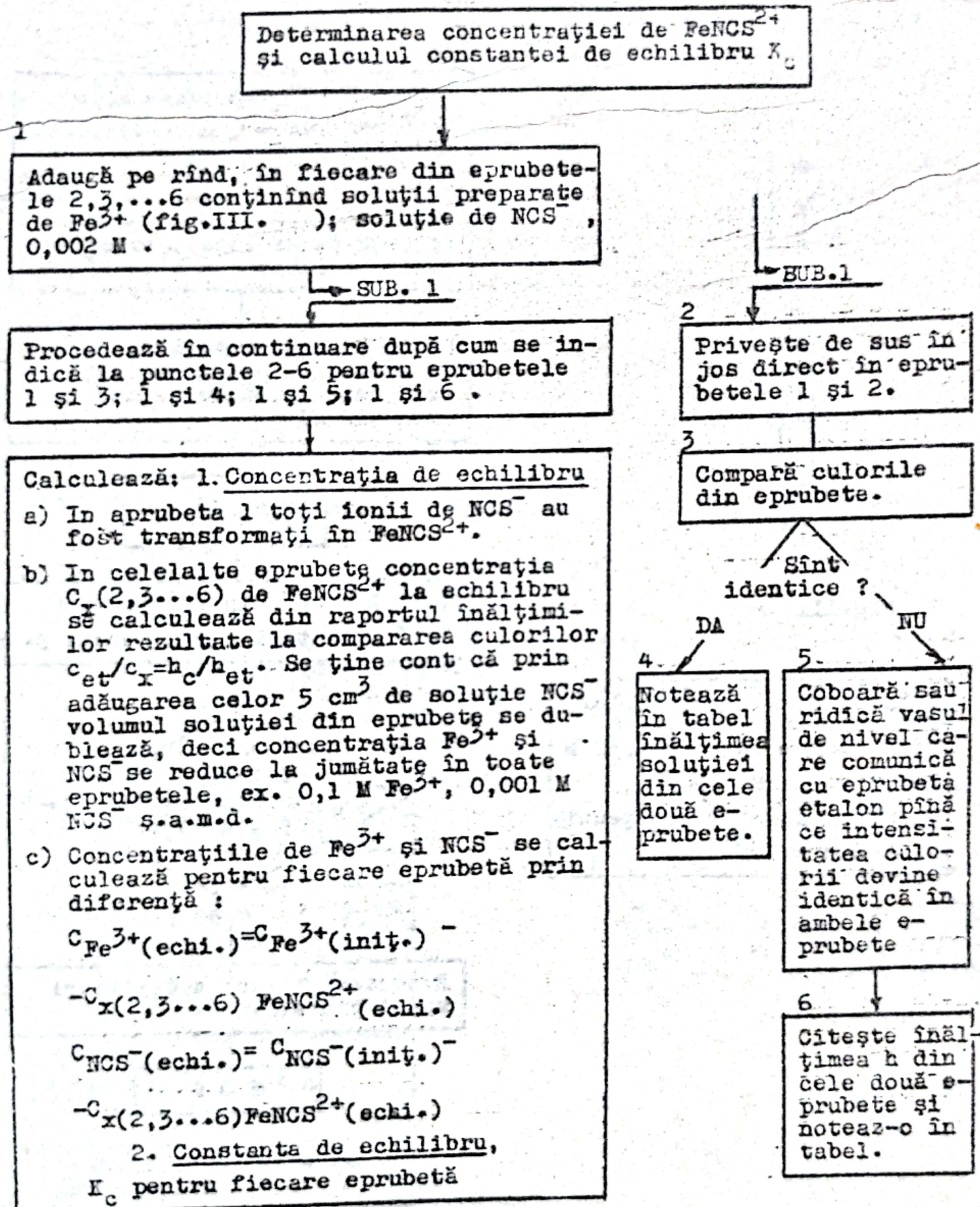



Fig.III.3.

Concentrațiile soluțiilor din eprubetele 2,3... 6 sînt 0,08 m $Fe^{3+}$, 0,032 m $Fe^{3+}$; 0,00128 m $Fe^{3+}$; 0,000512 m $Fe^{3+}$ și respectiv 0,000204 m $Fe^{3+}$



Schema III. 4


Determinarea concentrației de $FeNCS^{2+}$ și calculul constantei de echilibru $K_c$
1
Adaugă pe rînd, în fiecare din eprubetele 2,3,...6 conținînd soluții preparate de $Fe^{3+}$ (fig.III. ); soluție de $NCS^-$, 0,002 M .
SUB. 1
SUB.1
Procedează în continuare după cum se indică la punctele 2-6 pentru eprubetele 1 și 3; 1 și 4; 1 și 5; 1 și 6 .
2
Privește de sus în jos direct în eprubetele 1 și 2.
3
Compară culorile din eprubete.
Sînt identice ?
DA
NU
4.
Notează în tabel înălțimea soluției din cele două eprubete.
5.
Coboară sau ridică vasul de nivel care comunică cu eprubeta etalon pînă ce intensitatea culorii devine identică în ambele eprubete
6
Citește înălțimea h din cele două eprubete și noteaz-o în tabel.
Calculează: 1. Concentrația de echilibru
a) In aprubeta 1 toți ionii de $NCS^-$ au fost transformați în $FeNCS^{2+}$.
b) In celelalte eprubete concentrația $C_x(2,3...6)$ de $FeNCS^{2+}$ la echilibru se calculează din raportul înălțimilor rezultate la compararea culorilor $c_{et}/c_x=h_c/h_{et}$. Se ține cont că prin adăugarea celor 5 $cm^3$ de soluție $NCS^-$ volumul soluției din eprubete se dublează, deci concentrația $Fe^{3+}$ și $NCS^-$ se reduce la jumătate în toate eprubetele, ex. 0,1 M $Fe^{3+}$, 0,001 M $NCS^-$ ș.a.m.d.
c) Concentrațiile de $Fe^{3+}$ și $NCS^-$ se calculează pentru fiecare eprubetă prin diferență :
$C_{Fe^{3+}}(echi.)=C_{Fe^{3+}}(iniț.)-C_{x(2,3...6)}\ FeNCS^{2+}(echi.)$
$C_{NCS^-}(echi.)=C_{NCS^-}(iniț.)-C_{x(2,3...6)}FeNCS^{2+}(echi.)$
2. Constanta de echilibru, $K_c$ pentru fiecare eprubetă

> Se ţine seama că $Fe(NO_3)_3$ şi $NH_4NCS$ sînt complet disociaţi, deci concentraţia iniţială de $Fe^{3+}$ şi $NCS^-$ pentru fiecare eprubetă se deduce din concentraţia soluţiei din eprubeta luată în comparaţie cu etalonul.

## III.3. CINETICA CHIMICA

Cinetica chimică studiază procesele chimice din punct de vedere a evoluţiei lor în timp. Aceasta poate fi privită sub două aspecte: unul global cu caracter empiric, care urmăreşte stabilirea ecuaţiei, viteza de reacţie din date experimentale şi altul teoretic, care are drept scop stabilirea procesului elementar, a molecularităţii lui, în vederea elucidării mecanismului reacţiei globale.

Cinetica are în vedere numai reacţiile posibil termodinamice cu conversie avansată. Din punct de vedere industrial interesează reacţiile ce se produc cu viteză mare, astfel încît, conversia de echilibru să se realizeze într-un timp cît mai scurt.

<u>Viteza de reacţie</u>

In cursul desfăşurării reacţiilor chimice, mărimea care variază este <u>cantitatea de substanţă.</u> Cantitatea reactanţilor scade iar cea a produşilor de reacţie creşte. Unitatea cantităţii de substanţă fiind molul, viteza reacţiilor se poate defini astfel :
Viteza de reacţie (V) = numărul de moli ( $\Delta n$) transformaţi în unitatea de timp .

$$v = -\frac{\Delta n_r}{\Delta t} \; ; \qquad v = \frac{\Delta n_p}{\Delta t} \qquad (III.3.1)$$

unde $n_r$ este numărul de moli de reactanţi care scade în cursul reacţiei, de aceea viteza de reacţie este exprimată cu semnul minus, iar $n_p$ este numărul de moli de produşi de reacţie care creşte în timpul reacţiei.

Tinînd seama de aceasta, viteza de reacţie se poate defini şi astfel :

Viteza de reacţie
- scăderea numărului de moli de reactanţi în unitatea de timp ;
- creşterea numărului de moli de produşi de reacţie în unitatea de timp .

Astfel definită, viteza de reacţie va depinde de mărimea sistemului. Pentru a elimina mărimea sistemului din definiţia vitezei de reacţie în reacţiile la care reactanţii sînt substanţe solide, viteza se raportează la unitatea de masă prin împărţirea cu masa sistemului, în procesele electrochimice, viteza de reacţie se raportează la suprafaţă; iar la reacţiile în sisteme omogene (soluţii sau fază gazoasă) se raportează la unitatea de volum, prin împărţire cu volumul sistemului:

$$\frac{v}{m} = \frac{dn_p}{m\,dt} \qquad (III.3.2)$$

$$\frac{v}{s} = \frac{dn_p}{S\,dt} \qquad (III.3.3)$$

$$\frac{v}{V} = -\frac{dn_r}{V\,dt} \qquad (III.3.4)$$

Dar n/V = C (concentraţia molară). Atunci în soluţii, viteza de reacţie se defineşte ca: scăderea concentraţiei reactanţilor în unitatea de timp sau, creşterea concentraţiei produşilor de reacţie în unitatea de timp :

$$v = \frac{d\,C_p}{dt}\ ; \quad v = -\frac{d\,C_r}{dt} \qquad (III.3.5)$$

Considerînd reacţia de sinteză a amoniacului :



$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3 \qquad (III.3.6)$$

viteza de reacţie va fi :

$$V_{N_2} = -\frac{dC_{N_2}}{dt}\ ; \quad V_{H_2} = -\frac{d\,C_{H_2}}{dt}; \quad V_{NH_3} = \frac{d\,C_{NH_3}}{dt} \qquad (III.3.7)$$

Concentraţiile reacţiilor scad în timp, derivatele acestora în raport cu timpul sînt negative, iar semnul minus din faţă face ca viteza de reacţie să fie totdeauna pozitivă.

Ţinînd seama de legea proporţiilor definite, în reacţia considerată, trei molecule de hidrogen reacţionează cu o singură moleculă de azot pentru a forma două molecule de amoniac, ceea ce face ca în acelaşi interval de timp concentraţia hidrogenului să scadă de trei ori mai repede decît cea a azotului, în acelaşi timp concentraţia lui $NH_3$ creşte de două ori.

Rezultă că între viteza de reacţie V şi coeficienţii stoechi-

ometrici ai componenţilor reacţiei există un raport de proporţionalitate :

$$\frac{V_{N_2}}{\nu_{N_2}} = \frac{V_{H_2}}{\nu_{H_2}} = -\frac{V_{NH_3}}{\nu_{NH_3}} \quad ; \quad \frac{V_{N_2}}{1} = \frac{V_{H_2}}{3} = -\frac{V_{NH_3}}{2} \qquad (III.3.8)$$

de unde rezultă şi moduri diferite de exprimare a vitezei de reacţie $V_i$, care depinde de componenta cu ajutorul căreia se exprimă :

$$V_{N_2} = \frac{\nu_{N_2}}{\nu_{H_2}} \cdot V_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{3} \qquad (III.3.9)$$

$$V_{H_2} = \frac{\nu_{H_2}}{\nu_{N_2}} \cdot V_{N_2} = 3V_{N_2} \qquad (III.3.10)$$

$$V_{NH_3} = -\frac{\nu_{NH_3}}{\nu_{N_2}} \cdot V_{N_2} = -2\ V_{N_2} \qquad (III.3.11)$$

$$V_{NH_3} = -\frac{\nu_{H_2}}{\nu_{NH_3}} \cdot V_{H_2} = -3/2 \cdot V_{H_2} \qquad (III.3.12)$$

Ţinînd seama, aşa cum s-a arătat, de legea proporţiilor definite :

$$-\frac{dC_{N_2}}{\nu_{N_2}} = -\frac{dC_{H_2}}{\nu_{H_2}} = \frac{dC_{NH_3}}{\nu_{NH_3}} = -\frac{dC_{N_2}}{1} = -\frac{dC_{H_2}}{3} = \frac{dC_{NH_3}}{2} = \frac{dx}{dt} \qquad (III.3.13)$$

unde x este gradul de avansare al reacţiei. Se poate exprima astfel viteza de reacţie pro mol, aceasta avînd aceeaşi valoare, independent de natura componentului la care se raportează :

$$V = \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{\nu_{N_2}} \cdot \frac{dC_{N_2}}{dt} = -\frac{1}{\nu_{H_2}} \cdot \frac{dC_{H_2}}{dt} = +\frac{1}{\nu_{NH_3}} \cdot \frac{dC_{NH_3}}{dt} \qquad (III.3.14)$$

Pentru o reacţie oarecare :



$$aA + bB \longrightarrow cC + dD \qquad (III.3.15)$$

viteza de reacţie va fi :

$$v = -\frac{dC_A}{a\,dt} = -\frac{dC_B}{b\,dt} = \frac{dC_C}{c\,dt} = \frac{dC_D}{d\,dt} \qquad (III.3.16)$$

în care, $C_A$, $C_B$, $C_C$, $C_D$ reprezintă concentraţiile molare ale reactanţilor respectiv produşilor de reacţie.

Foarte rar viteza reacţiilor se păstrează constantă în timp, fiind influenţată de o serie de factori cum ar fi :

- concentrația reactanților;
- temperatura ;
- presiunea;
- catalizator;
- solvent.

Lucrarea III.5.

## DEPENDENTA VITEZEI DE REACTIE DE CONCENTRATIE

Scopul lucrării. Familiarizarea studenților cu importanța practică privind cunoașterea vitezei reacțiilor chimice, de a le accelera pe unele și încetini pe altele, după necesitățile industriei și punerea în evidență a influenței concentrației asupra vitezei de reacție.

Principii teoretice

Experiența arată că, atunci cînd în cursul reacției chimice se menține constantă temperatura și ceilalți factori care influențează viteza de reacție și se modifică doar concentrațiile reactanților , viteza reacției este cu atît mai mare, cu cît este mai mare concentrația acestora.

Dependența vitezei de reacție de concentrațiile substanțelor din sistem a fost stabilită empiric și se exprimă prin legea vitezei sau legea cinetică a acțiunii maselor.

Pentru a reacție generală :



$$aA + bB + \dots \longrightarrow \text{Produși}$$

$$V_A = -\frac{d\,C_A}{dt} = k\,C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} \dots$$

Puterile $n_A$, $n_B$ .... la care figurează concentrațiile din legea vitezei, care rareori coincid cu coeficienții stoechiometrici, se numesc ordine parțiale de reacție, în raport cu componentul respectiv. Suma lor :

$$n = n_A + n_B + \dots$$

se numește ordin global de reacție .
Ordinile de reacție sînt determinate empiric.

Constanta de proporționalitate k se numește constanta de viteză sau viteză specifică și reprezintă viteza de reacție în cazul concentrațiilor egale cu unitatea. Constanta de viteză este independentă

de concentrație dar este influențată de toți ceilalți factori de care depinde viteza de reacție (temperatură, presiune, catalizator mediu). Fiind indepemdentă de concentrație, constanta de viteză este o caracteristică a reacției, permițînd astfel compararea vitezei diferitelor reacții ce se desfășoară în aceleași condiții.

Viteza de reacție se poate determina urmărind (prin metode fizice sau chimice) variația concentrației reactanților în cursul reacției. Pentru o anumită concentrație "C" a unui reactant, viteza de reacție se poate determina grafic prin tangenta la curba C = f (timp), în punctul corespunzător concentrației respective; fig. III.4.1.

$$tg \alpha = - d_C/d_t$$

In cursul desfășurării reacției pe măsură ce scade concentrația reactanților, scade și viteza de reacție.

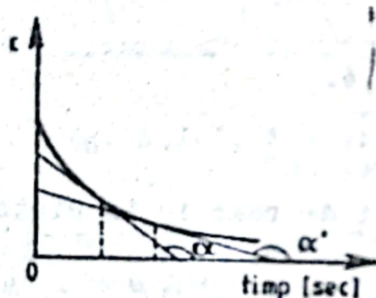



Fig.III.4.

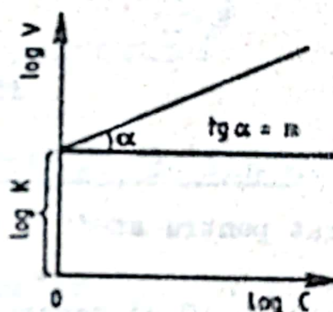



Fig.III.5.

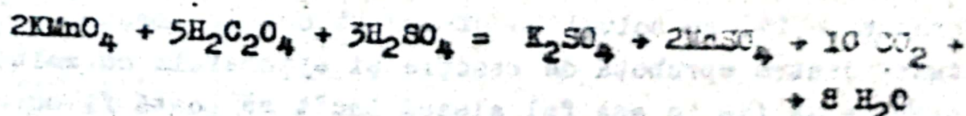
Prin logaritmarea ecuației vitezei de reacție :

$$\log v = \log k + n \log C$$

se poate determina grafic ordinul de reacție "n", reprezentînd log v = f(log C), fig. III.5. Panta dreptei va fi chiar ordinul de reacție, iar din ordonată la origine (log k) se calculează constanta de viteză k.

<u>Molecularitatea</u> unei reacții reprezintă numărul de particule reactante care se ciocnesc simultan și formează produși de reacție.

Măsurătorile experimentale constau în aflarea vitezei de reacție redox :



$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$$

pornind de la concentrații diferite ale permanganatului de potasiu. Desfășurarea reacției este urmărită prin scăderea concentrației permanganatului de potasiu, scădere pusă în evidență prin gradul de

decolorare a amestecului de reacție, ca urmare a reducerii ionului $MnO_4^-$ (violet) la $Mn^{2+}$ (slab roz). Se urmărește continuu decolorarea amestecului de reacție în același timp comparînd culoarea cu a unor soluții etalon de $KMnO_4$ (cu concentrații de $KMnO_4$ cunoscute), și se notează timpul la care culoarea amestecului de reacție devine pe rînd egală cu a etaloanelor. Se reprezintă grafic C = f (timp) și se determină viteza de reacție la diferite concentrații, fig.III.6.

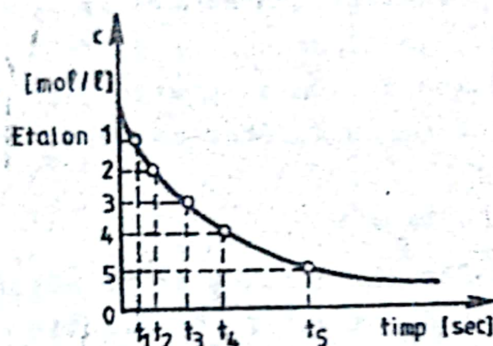



Fig.III.6.

Aparatură și reactivi

- Aparat pentru studiul vitezei de reacție în sisteme omogene, fig.III.7.
- Pipete de 10 ml pentru soluții etalon;
- Pipetă de 5 ml pentru soluție de $H_2C_2O_4$ ;
- Pipetă de 2 ml pentru $KMnO_4$, $5.10^{-3}$m ;
- Pipetă de 1 ml pentru $H_2SO_4$ ;
- Sticlă picurătoare pentru $K_2Cr_2O_7$ ;
- Cronometru;
- Termometru pînă la 100°C;
- Soluție de $H_2SO_4$ , 20%;
- Soluție de $H_2C_2O_4$ , $4.10^{-2}$ m;
- Soluție de $K_2Cr_2O_7$, 10 %;
- Apă distilată.

Descrierea aparatului. 1-recipiente metalice cu apă, avînd rol de termostate, pe fundul cărora sînt practicate orificii în care sînt sudate etanș tuburi metalice, în care vor fi introduse eprubetele (4) cu soluțiile etalon și cea cu amestec de reacție. Distanța dintre eprubetă de reacție și eprubetele cu soluții etalon trebuie să fie în așa fel aleasă încît să poată fi cuprinsă în același timp în cîmpul vizual al observatorului; 3-recipient cu apă -

- avînd rol de încălzitor; 5-termostat; 6-încălzitor; 7-oglindă pentru a lumina aprubetele de jos şi a permite observarea schimbării culorii. Cele două recipiente se pot roti în jurul axului cu ajutorul manivelei 8, care efectuează mişcarea de ridicate a recipientului din vasul încălzitor rotaţia lui la locul de observare (deasupra aglinzii) şi coborîrea celuilalt recipient în vasul încălzitor pentru a prelua temperatura dorită. Omogenizarea temperaturii se face cu separatorul 2.

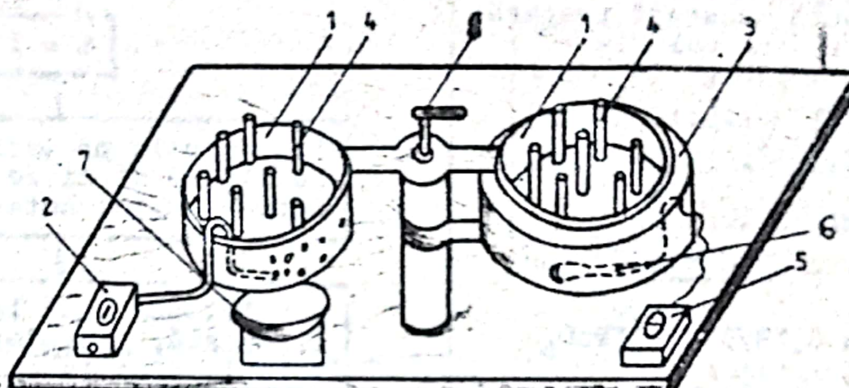



Fig. III.7. Aparat pent studiul vitezei de reacţie în sisteme omogene.

Succesiunea operaţiilor.

Soluţiile etalon se prepară conform schemei III.2.1.

Concentraţiile etaloanelor se trec în tabelul III.2.1.

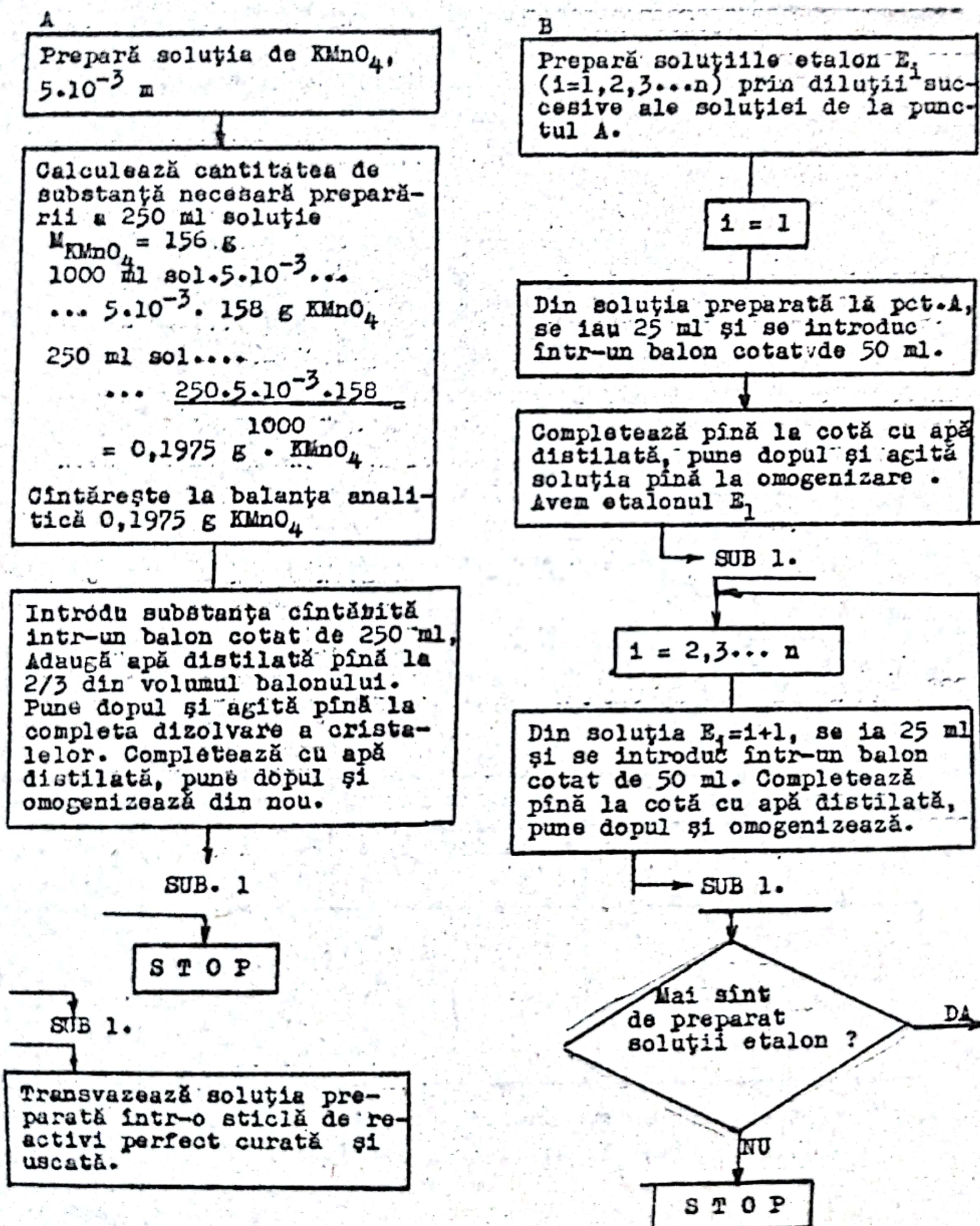
Tabelul III.2.1.

| Soluţii etalon | | Timpul în care culoarea amestecului de reacţie devine cu a etalonului s . | Viteza reacţiei la : $t_1$, $t_2$- mol/l.s |
|---|---|---|---|
| Nr.eprubetei | Concentraţia | | |
| 1 | | $t_1$ | $v_1$ |
| 2 | | $t_2$ | $v_2$ |
| . | | | |
| . | | | |
| . | | | |

Determinările experimentale se efectuează conform schemei III.2.2. şi rezultatele se trec în tabelul III.2.1.

Schema III.2.1.

PREPARAREA SOLUTIILOR DE $KMnO_4$



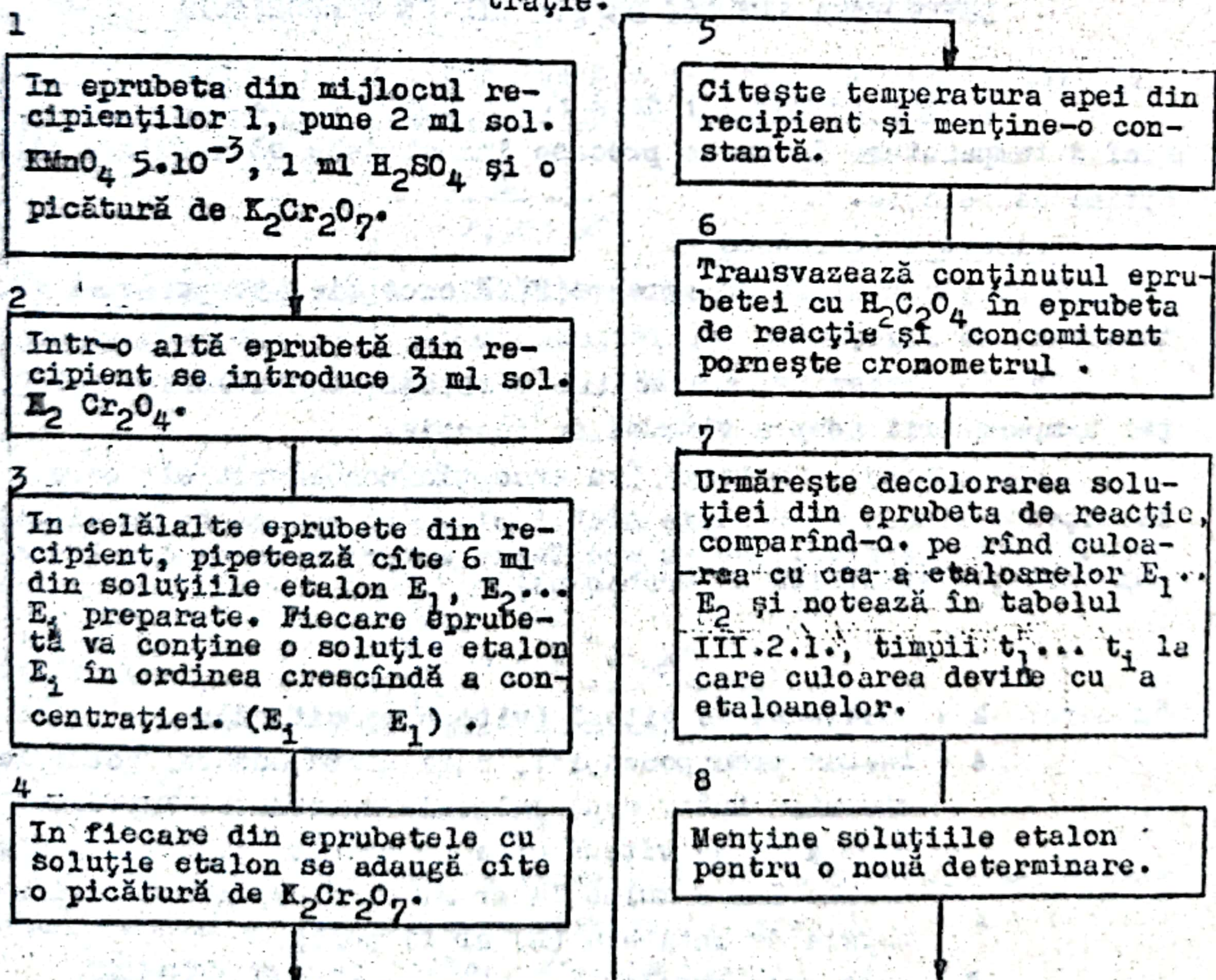
Calculează concentrația $E_1$ a soluțiilor etalon :

1000 ml sol. $KMnO_4$, $5.10^{-3}$m..
.. $5.10^{-3}$ moli $KMnO_4$;

50 ml sol. $E_1$(25 ml sol. $5.10^{-3}$m + 25 ml apă..$125.10^{-6}$ moli $KMnO_4$ 1000 ml sol.$E_1$...
$2,5.10^{-3}$ moli $KMnO_4$

Deci: $E_1 = 2,5 . 10^{-3}$ m;
$E_2 = 1,25. 10^{-3}$ m;
$E_i = 1/2\ E_{i-1}$

Schema III.2.2. Dependența vitezei de reacție de concentrație.



9

Evacuează conținutul eprubetei de reacție, spal-o cu apă și usuc-o.

10

Repetă de trei ori operațiile de la punctul 1,2,6,7,8 și calculează media timpilor obținuți.

STOP

Interpretează rezultatele, trasează pe hîrtie milimetrică graficul C=f (timp) ca în fig. III.2.1.
Calculează din grafic viteza (v) a reacției pentru concentrațiile $E_1 \ldots E_4$.
Trasează graficul : log V = f(log C) ca în fig.III.2.2.
Calculează grafic ordinul de reacție.

Lucrarea III.6.

DEPENDENTA VITEZEI DE REACTIE DE TEMPERATURA

Scopul lucrării : de a forma deprinderea prin care modificînd temperatura în unele procese industriale să realizăm viteze optime de reacție.

Principii teoretice

Experiența arată că, aproape fără excepție, temperatura mărește viteza de reacție.

Svante Arrhenius, a stabilit o relație cantitativă a influenței temperaturii asupra vitezei de reacție.

Deoarece, toți factorii, (cu excepția concentrației) care influențează viteza de reacție sînt incluși în constanta de viteză k, influența temperaturii se va manifesta asupra acestei constante, după relația stabilită de Arrhenius:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

în care: k - constanta de viteză (viteza specifică);

A - factor preexponențial, care arată numărul total de ciocniri între două molecule reactante. Reprezintă constanta de viteză care ar rezulta dacă toate ciocnirile între molecule ar fi eficace, adică dacă energia de activare (E) ar fi nulă;

R - constanta gazelor;

T - temperatura, K .

Energia de activare se exprimă în aceleaşi unităţi ca şi RT şi este o măsură a obstacolelor care stau în calea reacţiei la ruperea legăturilor chimice din reactanţi pentru a forma noi legături în produşii de reacţie.

Numai acele molecule care posedă energie de activare (E) sînt capabile să reacţioneze. Cu cît energia de activare este mai mică cu atît viteza reacţiei va fi mai mare, întrucît numărul de molecule activate va fi mai mare . Ridicarea temperaturii implică creşterea numărului de ciocniri dintre molecule precum şi a numărului de molecule activate, ce duc la mărirea vitezei de activare.

Ecuaţia lui Arrhenius permite calculul constantei de viteză k la o temperatură oarecare, dacă se cunoaşte k la o altă temperatură.

Relaţia lui Arrhenius scrisă logaritmic :

$$\log k = \log A - \frac{E}{2{,}303\ RT},$$

Ordonata la origine a dreptei log K = f(1/T) este log A, iar din panta dreptei rezultă energia de activare :

$$tg\alpha = - \frac{E}{2{,}303\ RT}$$

Reprezentînd log k = f(1/T), se poate determina prin această metodă grafică factorul preexponenţial (A) şi energia de activare (E) a unei reacţii, fig. III.8.

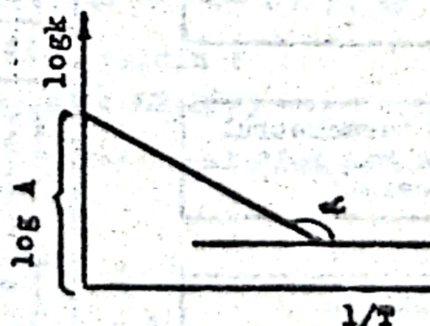


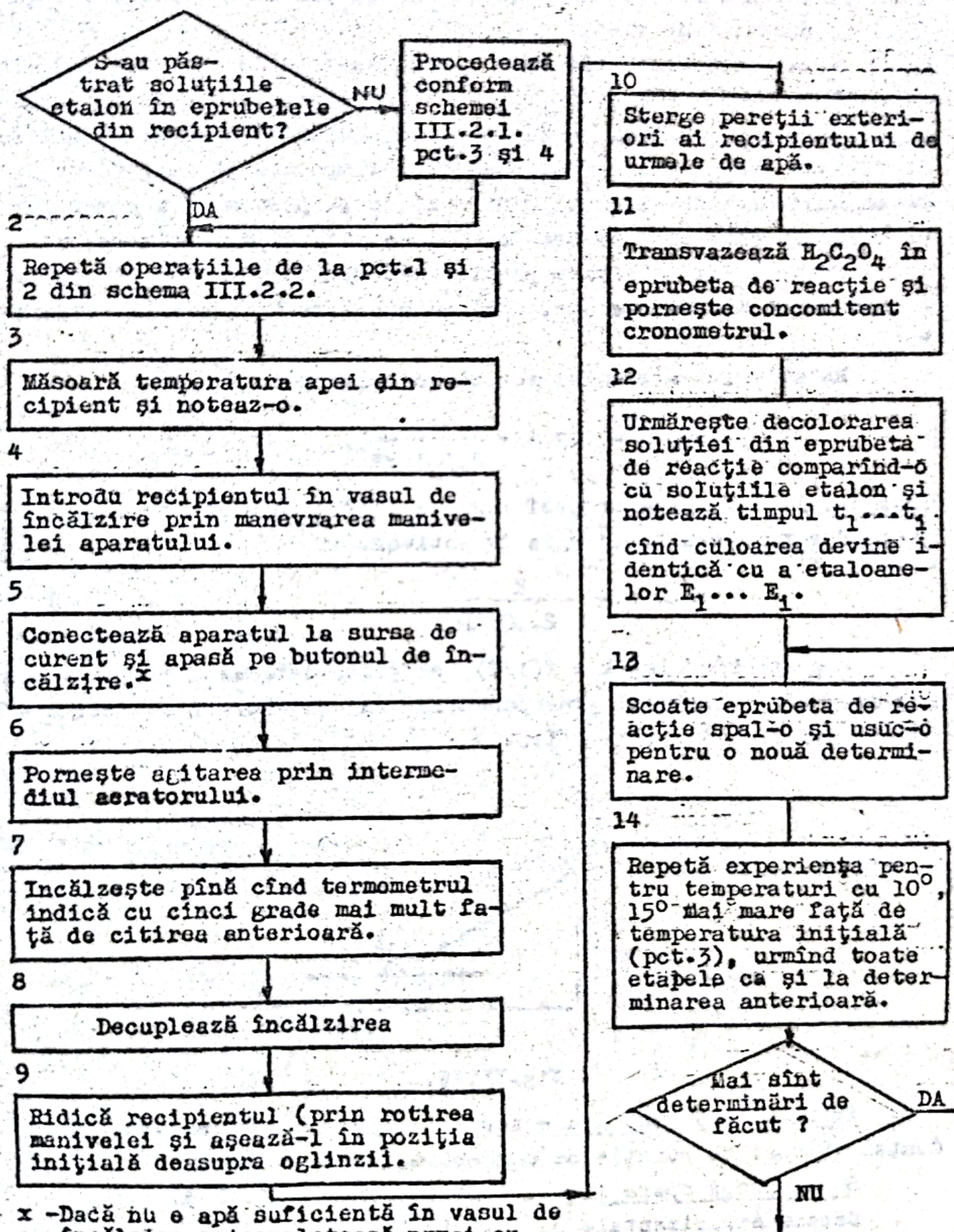

Fig.III.8.

<u>Aparatură şi reactivi</u> - aceeaşi ca şi la determinarea dependenţei vitezei de reacţie de concentraţie (vezi lucrarea III.5).

<u>Succesiunea operaţiilor</u>, conform schemei III.2.3.

Datele experimentale se înscriu în tabelul III.2.2. asemănător tabelului III.2.1., în plus se va specifica temperatura.

Schema III.2.3. Dependența vitezei de reacție de temperatură.




x -Dacă nu e apă suficientă în vasul de încălzire se completează numai cu apă distilată.

15

Spală toate eprubetele și clăteștele-le cu apă distilată, lasă masa în ordine.

STOP

Interpretează rezultatele :
- trasează graficul c=f(t) pentru fiecare temperatură (pe același grafic);
- calculează viteza de reacție la aceeași concentrație pentru toate temperaturile încercate;
- reprezintă grafic log v= f(1/T);
- determină parametrii A și E din ecuația lui Arrhenius.

## Probleme rezolvate

1. Prin dizolvarea a 0,5 moli $CaCl_2$ în apă se formează un litru de soluție cu densitatea de 1 $g/cm^3$ și căldura specifică 4,18 J/g.K. La dizolvare se înregistrează o creștere a temperaturii de 8,7°C. Dacă se dizolvă 0,5 moli de cristalohidrat $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ formînd un litru de soluție, se măsoară o scădere a temperaturii de 2,15°C. Calculați căldura de hidratare a clorurii de calciu.

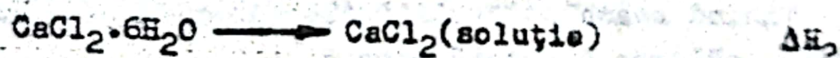
Rezolvare

Procesele care intervin în problemă sînt :
- dizolvarea clorurii de calciu anhidre :



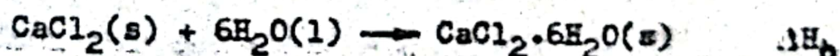
$$CaCl_2(s) + x\,H_2O(l) \longrightarrow CaCl_2(\text{soluție}) \qquad \Delta H_1$$

- dizolvarea cristalohidratului :



$$CaCl_2 \cdot 6H_2O \longrightarrow CaCl_2(\text{soluție}) \qquad \Delta H_2$$

- hidratarea clorurii de calciu :



$$CaCl_2(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow CaCl_2 \cdot 6H_2O(s) \qquad \Delta H_h$$

Folosind triunghiul lui Hess se stabilește relația dintre cele trei efecte termice :

$$\Delta H_h + \Delta H_2 = \Delta H_1$$
$$\Delta H_h + \Delta H_1 = \Delta H_2$$

Masa unui litru din soluție obținută este 1000 g. La dizolvarea $CaCl_2$ soluția absoarbe o cantitate de căldură : $Q_1 = mc\Delta T = 1000 \cdot 4,18 \cdot 8,7 = 36366$ J.

Entalpia de dizolvare a $CaCl_2$ va fi deci :

$$\Delta H_1 = -Q/n = -36366/0,5 = -72732 \text{ J/mol}$$

Efectul termic al dizolvării $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ este :

$$Q_2 = mc\,T = 1000 \cdot 4{,}18 \cdot (-2{,}15) = -8987\ J,$$

astfel că entalpia de dizolvare, raportată la un mol este :

$$H_2 = -(-8987)0{,}5 = 17974\ \ J/mol$$

Entalpia de hidratare a clorurii de calciu va fi :

$$H_h = H_1 - H_2 = -72732-17974 = -90706\ J/mol = -90{,}7\ kJ/mol$$

2. Un gaz combustibil are compoziția : 20% $CH_4$, 20% $H_2$, 40% CO, 20% $CO_2$. Ce cantitate de căldură se degajă la arderea unui metru cub normal de gaz, atît gazul cît și produșii săi de ardere aflîndu-se în condiții standard (puterea calorifică superioară a gazului) ?

Rezolvarea

Un metru cub de amestec gazos (1000 litri) conține :

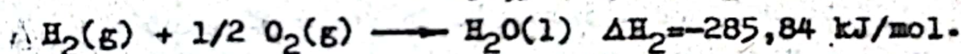
200 l $CH_4$, 200 l $H_2$, 400 l CO, 200 l $CO_2$.

Ecuațiile reacțiilor de ardere a componenților amestecului (cu excepția $CO_2$) și efectele lor termice sînt :

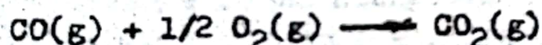


$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

$$\Delta H_1 = H_{CO_2} + 2H_{H_2O} - H_{CH_4} = -393{,}51-2\cdot285{,}84+74{,}25 = 890{,}34\ kJ/mol$$



$$H_2(g) + 1/2\,O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \quad \Delta H_2 = -285{,}84\ kJ/mol.$$



$$CO(g) + 1/2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

$$\Delta H_3 = -393{,}51 + 110{,}5 = -283{,}01\ kJ/mol$$

Ținînd seama de cantitățile (în moli) de gaze dintr-un $m^3$ de amestec, căldura degajată este :

$$Q = 890{,}34 \cdot \frac{200}{22{,}4} + 285{,}84 \cdot \frac{200}{22{,}4} + 283{,}01 \cdot \frac{400}{22{,}4} = 15555\ kJ/m^3 = 15{,}55\ MJ/m^3$$

3. In procesele de recoacere și dezoxidare a oțelurilor se folosesc atmosfere protectoare ce conțin $H_2$, CO, $CO_2$. Reacția principală în atmosfera considerată este reacția gazului de apă :



$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$

La temperatura de 700 K, la echilibru presiunile parțiale ale substanțelor reactante sînt :

$P_{CO} = P_{H_2O} = 0{,}2647$ atm, iar presiunea totală a amestecului gazos este de 2 atm.

Rezolvare

$p_{CO_2} + p_{H_2} = 2 - (2 \cdot 0,2647) = 1,4706$ atm.

$p_{CO_2} = p_{H_2} = 1/2 \cdot$ à,4706 $= 0,7353$ atm.

In condiţiile problemei se poate considera comportarea ideală a gazelor :

$$K = K_p = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} = \frac{0,7353^2 \text{ atm}^2}{0,2647^2 \text{ atm}^2} = 7,71$$

4. Una din reacţiile care au loc în furnalul înalt la obţinerea fontei este :



$$Fe_3O_{4(s)} + 4\ CO_{(g)} \qquad eFe_{(s)} + 4\ CO_{2(s)}$$

Iniţial amestecul gazos conţine 20% CO şi 80% $H_2$ (în volume) la; T = 1000 K şi p = 1 atm. Concentraţia de CO în amestecul gazos la echilibru este de 10% volumice.

. Să se calculeze constanta de echilibru pentru condiţiile date, considerînd comportarea ideală a gazelor .

Rezolvare

Notăm cu x numărul de moli de CO transformaţi la echilibru.

Scriem schematic :

| Moli | CO | $N_2$ | $CO_2$ |
|---|---|---|---|
| iniţial | 0,2 | 0,8 | 0 |
| echilibru | 0,2-x | 0,8 | 4x |

Din datele problemei :

$0,2 - 4x = 0,106$ ; $x = 0,0235$ moli.

La echilibru :

$n_{CO} = 0,106$ mol; $n_{N_2} = 0,8$ mol; $n_{CO_2} = 0,094$ mol.

$Fe_2O_{3(s)}$ şi $Fe_{(s)}$ sînt gaze pure. Rezultă că :

$$K = K_C = \frac{n^4_{CO_2}}{n^4_{CO}} = (0,084/0,106)^4 = 0,6184$$

5. O anumită reacţie chimică de ordinul I se desfăşoară în 60 secunde la o temperatură de 25°C. Dacă energia de activare este 8,5 Kcal care va fi durata reacţiei la 50°C ?

Rezolvare

$v \sim k \sim 1/timp$;

$\lg (k_2/k_1) = E_a(T_2-T_1) / (2,303\ RT_1T_2) = 0,4824$

$k_2/k_1 = 3,037$

$k_2/k_1 = t_2/t_1 = 3,037$

$t_2 = 19,75$ s

6. Care va fi energia de activare necesară pentru a mări viteza unei reacţii de trei ori, dacă temperatura creşte cu 10 K la :

Rezolvare

$k = A \cdot \exp.^{(-E_a/RT)}$

$3k = A \cdot \exp.^{(-E_a/R(T+10))}$

$E_a = (2,303/10)(\log.3) \cdot RT(T+10)$

R = a) 2,401 Kcal $mol^{-1}$; b) 55,674 Kcal$\cdot mol^{-1}$.

7. Reactanţii A, B, C reacţionează pentru a da produşi. Să se calculeze concentraţiile substanţelor A, B, C după 2000 s., dacă iniţial reactanţii au avut concentraţii egale şi ştiind că, după 1000 s a reacţionat 1/2 din cantitatea iniţială de substanţă A.

Rezolvare

Există mai multe variante de rezolvare, atribuind diferite ordine parţiale de reacţie pentru fiecare din reactanţi (inclusiv fracţionare) .De exemplu cîteva variante pot fi :

a) - dacă reacţia este de ordinul 1 în raport cu A şi în raport cu B, dar nu depinde de C, are ordinul global :

$n_A + n_B = 1 + 1 = 2$

Atunci, după 2000 s rămîn 33% A şi 33% B.

b) - dacă reacţia este de ordinul 1, în raport cu fiecare reactant (A,B,C) , ordinul global va fi :

$n_A + n_B + n_C = 3$

Atunci, după 2000 s, rămîn 33% A ; 33% B ; 33% C .

c) - dacă reacţia este de ordinul zero :

$n_A + n_B + n_C = 0$

După 2000 s vor reacţiona în întregime toate trei substanţele.

## Probleme propuse

1. Să se compare cantitatea de căldură degajată la arderea cîte unui kilogram de metanol lichid şi etanol lichid în condiţii standard (puterile calorifice superioare), cît şi cîte a unui litru din aceste lichide. Densitatea metanolului este 0,792 $g/cm^3$, iar a etanolului 0,788 $g/cm^3$.

R: $CH_3OH$ : 22,70 MJ/kg; 17,98 MJ/l
$C_2H_5OH$: 29,71 MJ/kg; 23,41 MJ/l

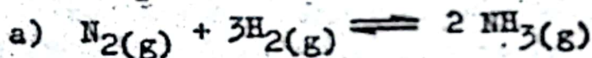
2. Ce cantitate de căldură se degajă la reducerea aluminotermică a unui kilogram de $Fe_3O_4$ ?

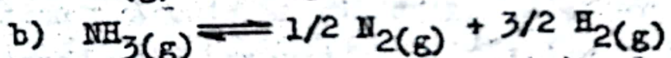
R: 4812,7 kJ.

3. Să se calculeze căldura de formare a benzenului, dacă la arderea a 100 g benzen lichid se degajă, în condiţii standard, 4189 kJ.

R: 49,07 kJ/mol.

4. La sinteza amoniacului (600°C) şi la presiunea de 1 atm., la echilibru se obţin 0,05 % vol. amoniac. Să se calculeze constanta de echilibru pentru reacţiile :


a) $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,NH_{3(g)}$


b) $NH_{3(g)} \rightleftharpoons 1/2\,N_{2(g)} + 3/2\,H_{2(g)}$

R: a) $2,38.10^{-6}$ atm; b) $6,48.10^{2}$ atm.

5. In atmosfera formată dintr-un amestec de $CO_2$ şi $H_2$, la 850°C s-a stabilit echilibrul :


$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$

a cărei constantă $K_C$= 1. La echilibru 90% din hidrogen este transformat în apă. In ce raport de volume s-au aflat bioxidul de carbon şi hidrogenul în amestecul iniţial ?

La temperatura stabilirii echilibrului se consideră că amestecul se comportă ideal.

R: $CO_2$ : $O_2$ = 9:1

6. Calculaţi efectul termic al deslocuirii fierului dintr-o soluţie apoasă diluată de $FeSO_4$ de către 10 g de zinc.

R: -10,23 kJ.

7. Unul din procesele ce se petrec în furnal la elaborarea fontei este şi reacţia :

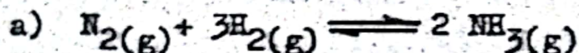


$$FeO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons Fe_{(s)} + CO_{2(g)}$$

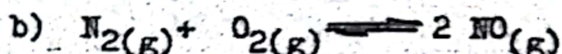
La 1000°C constanta de echilibru are valoarea 0,5. Să se calculeze concentraţiile de CO şi $CO_2$ la echilibru, dacă iniţial acestea au fost de CO = 0,05 mol/l; $CO_2$ = 0,01 mol/l.

R. CO = 0,04 mol/l; $CO_2$= 0,02 mol/l.

8. Să se stabilească la care dintre reacţiile :



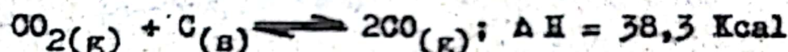
a) $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ NH_{3(g)}$



b) $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ NO_{(g)}$

echilibrul este influenţat de modificarea presiunii şi în ce sens. Justificaţi răspunsul.

9. Reacţia redox :



$$CO_{2(g)} + C_{(s)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)};\ \Delta H = 38,3\ Kcal$$

In ce direcţie se deplasează echilibrul reacţiei la: a) mărirea temperaturii; b) la modificarea presiunii; c) la mărirea concentraţiei reactanţilor.

10. La o temperatură dată, constanta de viteză a unei reacţii chimice are valoarea 0,50 $mol.l^{-1}.s^{-1}$. Care va fi constanta de viteză a aceleeaşi reacţii dacă temperatura se ridică cu 8°C, cunoscînd că, coeficientul de temperatură este 2 ?

R. 0,855 $mol^{-1}.l^{-1}s^{-1}$

11. Să se calculeze energia de activare Arrhenius şi coeficienţii de temperatură a reacţiei de ordinul I care la 35°C, durează 150 s, iar la 45°C, 75 s.

R. 13490 $cal.mol^{-1}$; 2

12. Apa oxigenată se descompune, cu degajare de oxigen, conform unei reacţii de ordinul I: $H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2\ O_2$. Calculaţi concentraţia iniţială a $H_2O_2$, $t_{1/2}$, şi volumul de oxigen degajat după 15 minute din 0,5 l $H_2O_2$ de concentraţie iniţailă, ştiind că după 30 minute se mai găsesc 3,8 (mol $H_2O_2$).$l^{-1}$, iar după o oră de la inceperea reacţiei 0,58 (moli $H_2O_2$) $l^{-1}$.

R. 24,89 $mol^{-1}\ l^{-1}$; 11,07 min; 84,8 $O_2$

## Capitolul IV

## ELECTROCHIMIE

Fenomenele de transformare reciprocă între energia chimică și energia electrică, se numesc fenomene electrochimice sau procese electrochimice. Acestea sînt studiate de electrochimie. La baza acestor procese stau reacțiile care au loc cu transfer de electroni, numite reacții de oxido-reducere sau redox. Se numește oxidare, un proces care are loc cu pierdere sau cedare de electroni de către atomi și trecerea lor în ioni pozitivi : $M - 2e^- \longrightarrow M^{2+}$. Reducerea este procesul de acceptare de electroni de către atomi: $M + 2e^- \longrightarrow M^{2-}$ .

Cunoașterea fenomenelor electrochimice prezintă o importanță deosebită în înțelegerea proceselor de coroziune a metalelor și de protecție a acestora împotriva coroziunii, conversia electrochimică de energie, electroliză și multe altele.

Lucrările practice din acest capitol se referă numai la unele noțiuni fundamentale de electrochimie, cum ar fi: potențialul de electrod, tensiunea electromotoare a elementelor galvanice și rafinarea electrolitică a metalelor.

### Lucrarea IV.1.

### DETERMINAREA POTENTIALULUI DE ELECTROD AL METALELOR

Scopul lucrării. Ințelegerea noțiunii de potențial de electrod și determinarea experimentală a acestuia pentru zinc și cupru.

Considerații teoretice. Sistemul format dintr-un metal introdus într-o soluție de electrolit formează un electrod. Diferența de potențial care se stabilește între metal și soluție poartă denumirea de potențial de electrod și se notează cu simbolul $\varepsilon$. Meca-

nismul apariției potențialului de electrod se explică prin tendința metalelor de a trimite ioni în soluție, caracterizată prin presiunea electrolitică de dizolvare P, și a ionilor din soluție de a se depune pe metal, caracterizată prin presiunea osmotică $\pi$. In funcție de valorile lui P și $\pi$, metalul se va încărca negativ sau pozitiv. Dacă $P > \pi$, metalul se încarcă negativ, ca urmare a trecerii unui număr de ioni metalici în soluție, $M - 2e^- \rightarrow M^{2+}$, iar dacă $P < \pi$, metalul se încarcă pozitiv, datorită trecerii ionilor din soluția de electrolit pe suprafața metalului. Datorită transferului de ioni dintr-o fază în alta, la interfața metal/soluție, se formează două straturi de sarcină egală și de semn contrar, unul pe metal și altul în soluție, formînd stratul dublu electric, a cărei diferență de potențial la echilibru este potențialul de electrod. Echilibrul dinamic de trecere a ionilor în soluție și invers se atinge cînd diferența de potențial chimic dintre atomii de metal și ionii săi din soluție este compensată de diferența de potențial electric dintre cele două faze. Schema stratului dublu electric pentru zinc și cupru, este prezentată în fig. IV.1.

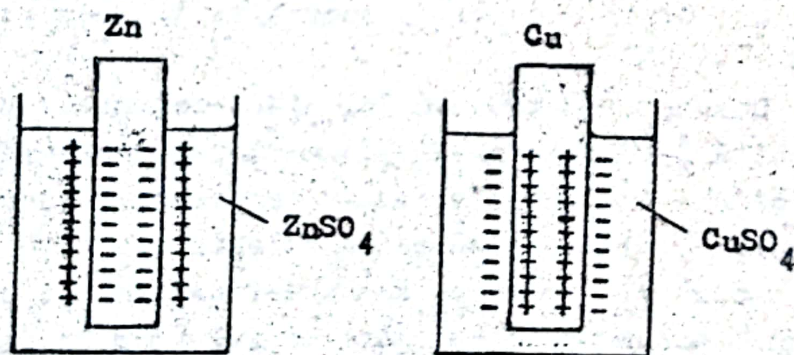



Fig. IV.1. Stratul dublu electric.

Potențialul de electrod $\mathcal{E}$, al unui metal, este dat de relația lui Nernst :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a \qquad (1)$$

în care: R - constanta gazelor, 8,3166 J $mol^{-1}$ $grd^{-1}$ sau 1,98 cal.$mol^{-1}$. $grd^{-1}$;
T - temperatura absolută, K;
F - numărul lui Faraday, 1F = 96500 A.s;
Z - sarcina ionului de metal;
a - activitatea ionilor de metal în soluție ;
$\mathcal{E}^0$ - potențialul standard de electrod.

Potențialul standard de electrod reprezintă potențialul de echilibru al metalului scufundat în soluția sării proprii, cu activitatea egală cu unitatea, la temperatura de 25°C și presiunea de o atmosferă. Potențialul standard al unui electrod se determină în raport cu electrodul normal de hidrogen, căruia, convențional, i s-a atribuit valoarea zero. In raport cu acest electrod, metalele au fost aranjate de către A.Volta și N.N.Beketov în seria tensiunilor electrochimice, anexa IV.1.

Pentru determinarea experimentală a potențialului de electrod, electrodul de cercetat se asociază cu un electrod de referință, cu potențial cunoscut și constant, formîndu-se o pilă galvanică a cărei tensiune electromotoare E, se determină prin metoda compensației sau cu ajutorul unui voltmetru electronic. Tensiunea electromotoare E, a unei pile galvanice formate, este dată de suma algebrică a potențialelor de electrod :

$$E = \pm (\mathcal{E}_r - \mathcal{E}_x) \qquad (2)$$

în care: $\mathcal{E}_r$ - potențialul electrodului de referință;
$\mathcal{E}_x$ - potențialul de electrod al metalului de cercetat.

In această lucrare se determină potențialul normal de electrod pentru Zn și Cu, utilizînd ca electrod de referință, electrodul de calomel : $Hg/Hg_2Cl_2$, KCl , fig. IV.2, a cărui potențial standard este 0,25 V.

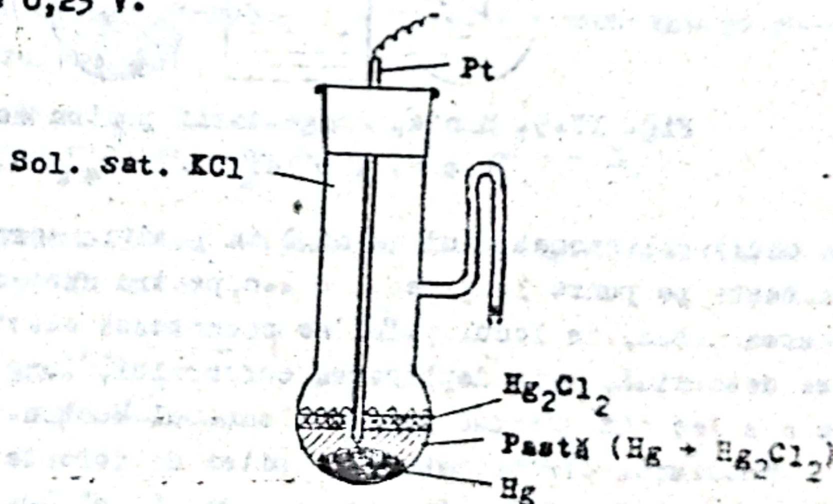



Fig. IV.2. Electrod de calomel

Pentru determinarea potențialelor se formează următoarele pile :

(−) $Zn/ZnSO_4$ 1 n // KCl sat. $/Hg_2Cl_2/Hg$ (+) (I)

(+) $Cu/CuSO_4$ 1 n // KCl sat. $/Hg_2Cl_2/Hg$ (−) (II)

Aparatura şi substanţe

- electrod de zinc, electrod de cupru şi electrod de calomel;
- acumulator;
- punte cu fir;
- galvanometru sau voltmetru electronic;
- element normal Weston;
- pahar Berzelius;
- soluţie saturată de KCl.

Modul de lucru

Pentru determinarea potenţialului normal de electrod al zincului, se realizează montajul Poggendorff conform fig. IV.3. Se deplasează apoi cursorul c pe puntea cu fir pînă cînd spotul luminos

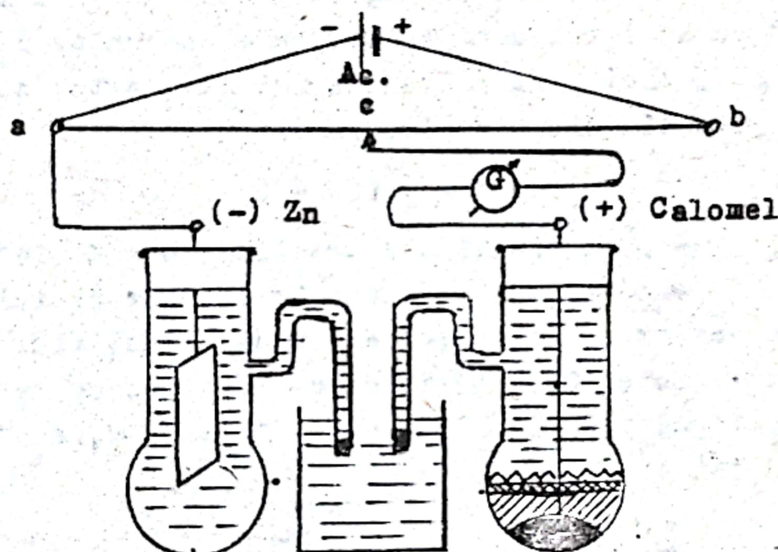



Fig. IV.3. Montaj Poggendorff pentru determinarea t.e.m. a pilei $Zn/ZnSO_4//KCl/Hg_2Cl_2/Hg$ .

(sau acul) galvanometrului se află în poziţia zero (compensare) şi se citeşte pe punte lungimea l = a.c, pentru care s-a realizat compensarea. Apoi, în locul pilei se conectează elementul normal Weston şi se determină, prin deplasarea cursorului, lungimea $l_W$ = a.c', la care are loc compensarea pentru elementul Weston.

Tensiunea electromotoare a pilei de cercetat, conform legii lui Ohm, este $E = R.I$ , iar cea a elementului Weston : $E_W = R_W \cdot I_W$. In momentul compensării, valoarea curentului care trece prin fiecare pilă galvanică este aceeaşi şi deci, raportul t.e.m. a celor două pile va fi dat de raportul rezistenţelor de compensare pe punte :

$$\frac{E}{E_W} = \frac{R}{R_W} \qquad (3)$$

Deoarece firul metalic al punţii ab este astfel ales încît

să existe o proporţionalitate directă între rezistenţă şi lungime, relaţia (2) se poate scrie :

$$\frac{E}{E_W} = \frac{l}{l_W} \; ; \; E = E_W \cdot \frac{l}{l_W} \qquad (4)$$

în care $E_W$ = 1,018 V.

Din relaţia (2) rezultă :

$$\varepsilon_{Zn} = \varepsilon_{calomel} - E \; , \qquad (5)$$

unde $\varepsilon_{calomel}$ = + 0,248 V.

Pentru determinarea potenţialului normal al cuprului, se realizează montajul Poggendorff din fig.IV.4, în care se observă legarea în serie a pilei de cercetat cu elementul normal Weston. Tensiunea electromotoare a pilei (II), avînd o valoare foarte mică, pentru evitarea erorilor datorate compensării la capătul punţii cu fir, aceasta s-a inseriat cu elementul normal Weston.

Măsurătoarea are loc în acelaşi mod ca pentru determinarea potenţialului normal al zincului, numai că în acest caz, lungimea l = ac citită pe puntea cu fir corespunde sumei celor două forţe electromotoare $E + E_W$.

Tensiunea electromotoare a pilei de cercetat se calculează cu ajutorul relaţiei :

$$\frac{E + E_W}{E_W} = \frac{l}{l_W} \; ; \; E = E_W \cdot \frac{l}{l_W} - E_W \qquad (5)$$

Potenţialul normal de electrod al cuprului, ţinînd seama de relaţia (2), va fi :

$$\varepsilon_{Cu} = E + \varepsilon_{cal.} \qquad (6)$$

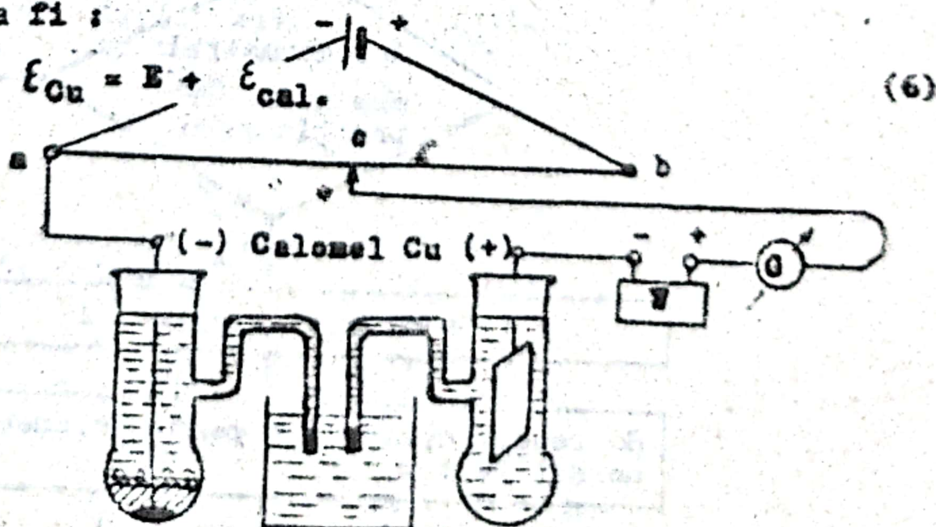



Fig.IV.4. Montaj Poggendorff pentru determinarea t.e.m. a pilei galvanice $Hg/Hg_2Cl_2/KCl//CuSO_4/Cu$ .

In cazul folosirii unui voltmetru electronic, acesta se conectează direct la pilele de cercetat.

Rezultatele obţinute se înscriu în tabelul IV.1.

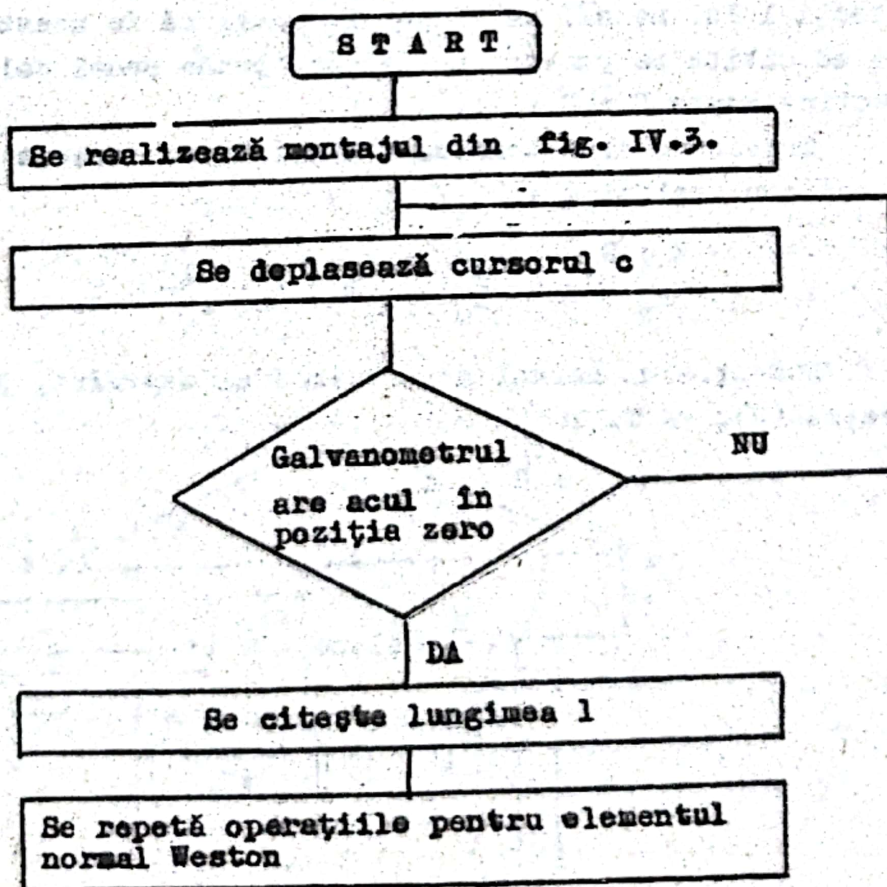
Tabelul IV.1.

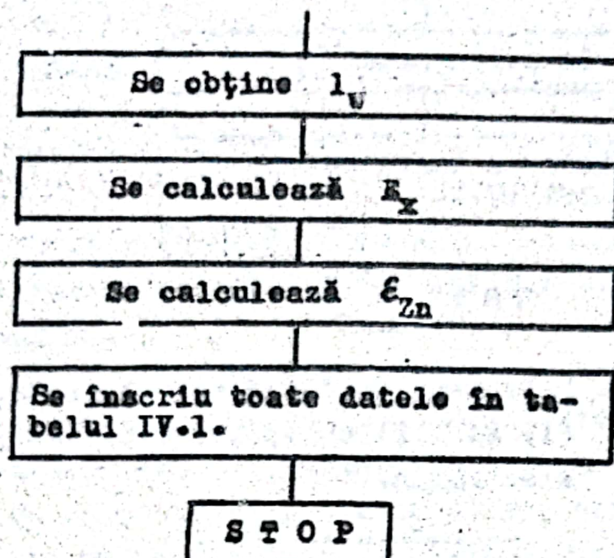
Datele referitoare la măsurarea potenţialului normal de electrod al zincului şi al cuprului .

| Pila | Montaj Poggendorff | | | | Voltmetru electronic | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | l, mm | $l_w$, mm | $E_x$, mV | ε, mV | $E_x$, mV | ε, mV |
| I | | | | | | |
| II | | | | | | |

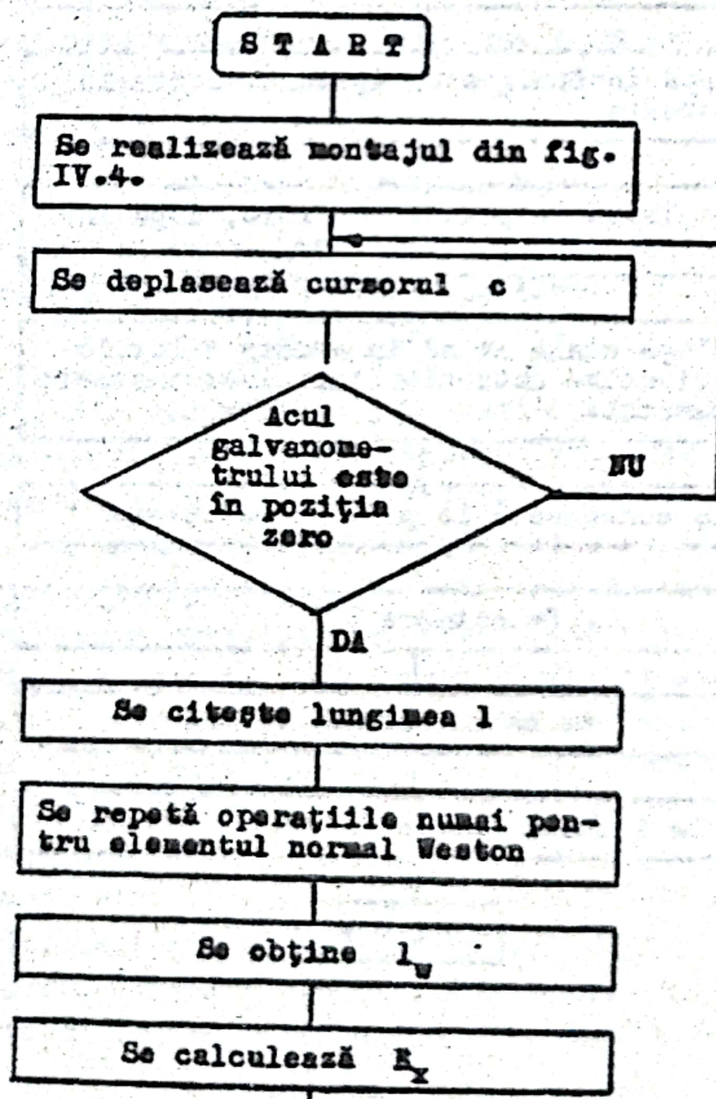
Modul de lucru poate fi rezumat prin schemele de operaţii IV.1, IV.2 şi IV.3.

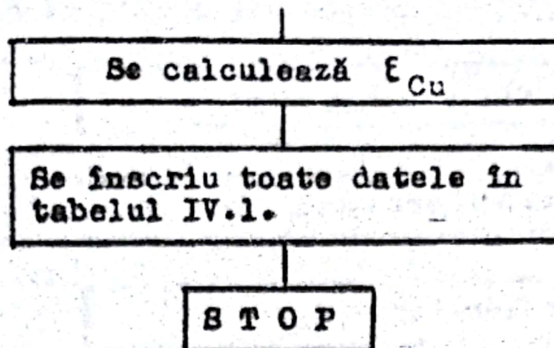
Schema IV.1. Determinarea potenţialului normal de electrod al zincului



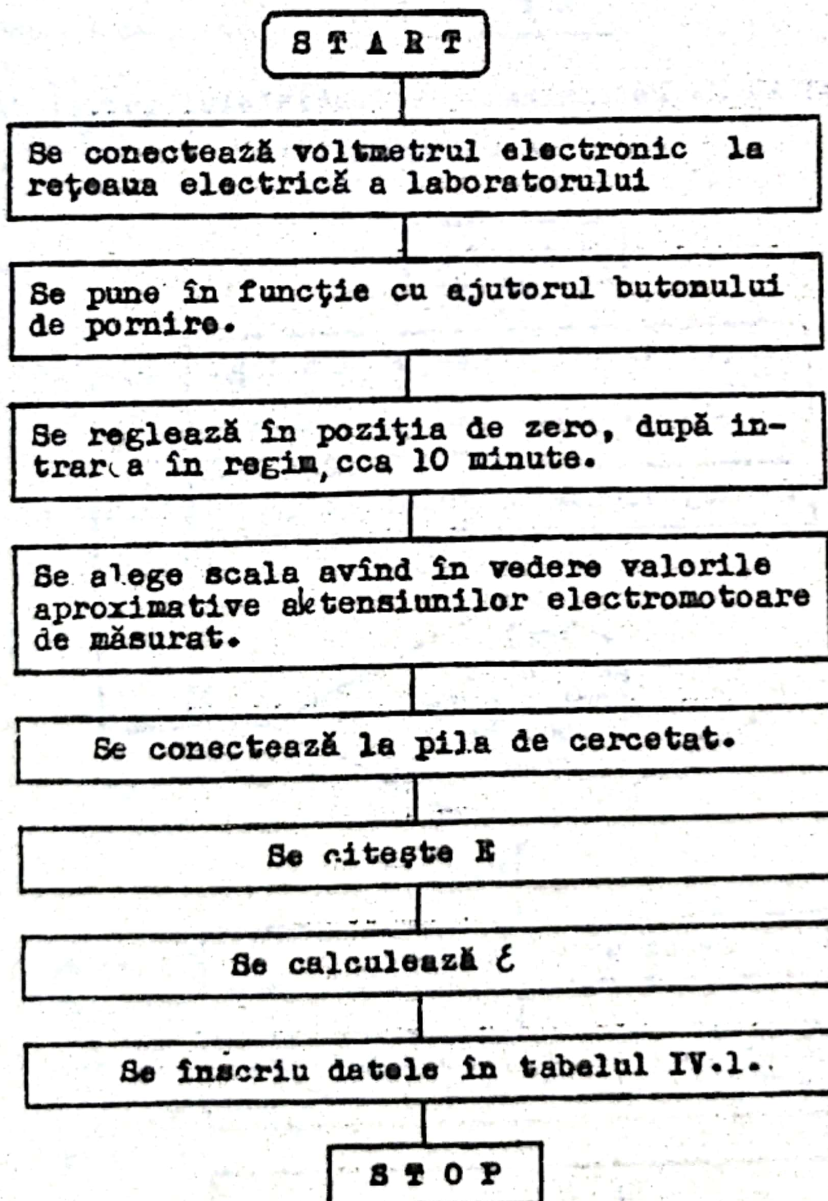



Schema IV.2. Determinarea potenţialului normal de electrod al cuprului.






Schema IV.3. Determinarea t.e.m. a pilelor galvanice (I) și (II) cu ajutorul voltmetrului electronic.



Lucrarea IV.2.

## RAFINAREA ELECTROLITICA A CUPRULUI

Scopul lucrării. Insuşirea bazelor teoretice ale rafinării, realizarea practică a operaţiilor şi determinarea randamentului de curent.

Teoria procesului. Rafinarea electrolitică a cuprului constă în dizolvarea anodică a cuprului brut, obţinut prin procedee pirometalurgice, cu conţinut de 97,5–98,5% Cu şi depunerea lui catodică, cu un conţinut de peste 99,9%, electrolitul fiind o soluţie acidulată de sulfat de cupru (120–180 g/l sulfat de cupru şi 150 – 220 g/l acid sulfuric).

In soluţie, sulfatul de cupru este disociat în ioni .



$$CuSO_4 \longrightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} \qquad (1)$$

La trecerea curentului electric prin electrolit, cationii $Cu^{2+}$ se îndreaptă spre catod unde, primind cîte doi electroni se neutralizează şi se depun :



$$(-) \quad Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu \qquad (2)$$

Scăzînd concentraţia ionilor de $Cu^{2+}$ din soluţie, la anod are loc generarea acestora, conform reacţiei :



$$(+) \quad Cu^o \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^- \qquad (3)$$

In timpul rafinării, impurităţile din cuprul brut trec, unele în electrolit, iar altele se depun sub formă de nămol în partea inferioară a cuvei. Acest nămol este prelucrat ulterior în vederea obţinerii seleniului, telurului şi apoi a aurului şi argintului .

Descrierea instalaţiei. Instalaţia de laborator folosită pentru rafinarea cuprului este prezentată schematic în fig. IV.5.

Celula de electroliză 1 este confecţionată dintr-un material antiacid şi are formă paralelipipedică. In cadrul instalaţiei se foloseşte un bac recuperat de la un acumulator uzat. Celula de rafinare este prevăzută cu trei anozi şi patru catozi, a căror formă, fig. IV.6, permite fixarea liberă pe rama bacului.

Anozii sînt confecţionaţi dintr-o placă de cupru brut, rafinat termic, cu grosimea de 14 mm, iar catozii sînt confecţionaţi dintr-o placă de cupru electrolitic cu grosimea de 1 mm .

Electrolitul din celula de rafinare are compoziţia amintită

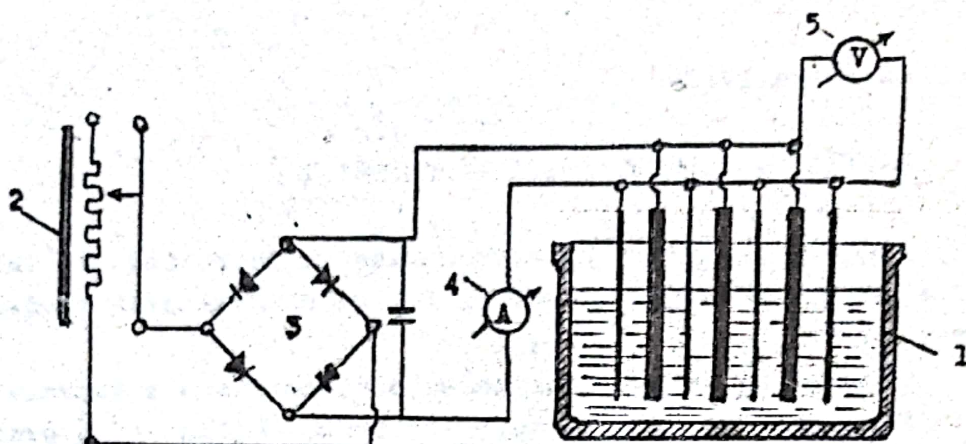



Fig. IV.5. Instalaţie de laborator pentru rafinarea electrolitică a cuprului.
1-celulă de electroliză; 2-autotransformator; 3-redresor cu seleniu; 4-ampermetru; 5-voltmetru.

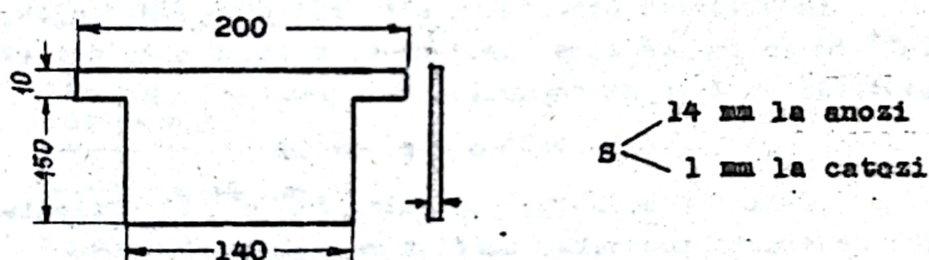



Fig. IV.6. Forma şi dimensiunile electrozilor

mai sus şi se prepară astfel : 232 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ se dizolvă sub agitare, într-o sticlă de laborator cu capacitatea de 5 litri, în 1000 ml apă distilată. Peste soluţia obţinută se adaugă apoi, cu mare atenţie, în picături şi sub agitare, 218 ml acid sulfuric de 98 % (d = 1,84 g/cml) se completează cu apă pînă la 2 litri.

Autotransformatorul 2 este de tip ATR-8. Drept redresor 3, se poate folosi un redresor cu seleniu de 15 A şi 0-24 V. Autotransformatorul şi redresorul permit obţinerea curentului de alimentare dorit la o tensiune de 0,3 - 0,4 V.

Aparatura şi substanţe :

- instalaţie de laborator conform fig. IV.5.
- balanţă tehnică;
- electrolit.

Modul de lucru. Se pregătește baia de rafinare și se introduce soluția de electrolit preparată cum s-a arătat mai sus. Se curăță electrozii cu o hîrtie de șlefuit, pînă se obține o suprafață lucioasă. Catozii se cîntăresc la balanța tehnică și apoi se montează în instalație ca în fig. IV.5.

In celula de rafinare se introduce soluția de electrolit astfel încît nivelul să ajungă la cca 2/3 din înălțimea electrozilor .

Se fac legăturile la sursa de curent și se alimentează baia de rafinare cu o intensitate de cca 5 A și o tensiune de 0,3 V. Din acest moment se măsoară timpul pînă la întreruperea curentului, valoare care se alege arbitrar de 30, 60 sau 120 minute.

După întreruperea curentului, se scot catozii din baia de rafinare, se spală într-un curent de apă și se usucă în etuvă la 105°C timp de 20 - 30 minute. După uscare și răcire, catozii se cîntăresc la balanța tehnică, determinîndu-se cantitatea de metal depus.

Datele experimentale obținute cît și mărimile ce urmează a fi calculate din ele se înscriu în tabelul IV.2.

Tabelul IV.2.

Mărimi măsurate și mărimi calculate la instalația de rafinare electrolitică a cuprului .

| Nr. crt. | I , A | U, V | S, $m^2$ | d , $A/m^2$ | $m_i$, g | $m_f$, g | $m_p$, g | $\eta_c$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |

în care: I - intensitatea curentului, A ;

U - tensiunea, V;

S - suprafața catozilor, $m^2$

d - densitatea de curent, $A/m^2$;

$m_i$- masa inițială a catozilor, g;

$m_f$- masa finală a catozilor, g;

$\eta_c$- randamentul de curent, %.

Suprafața, S, se stabilește prin măsurarea suprafeței scufundate a unui catod și amplificarea acesteia cu numărul catozilor.

Densitatea de curent, d, se calculează prin raportarea intensității curentului, exprimată în amperi, la suprafața catozilor , exprimată în $m^2$.

Masa inițială și masa finală a catozilor se stabilește prin cîtărire la balanța tehnică.

Masa cuprului separat practic, $m_p$, se determină făcînd diferenţa între masa finală şi masa iniţială a catozilor.

Masa teoretică a cuprului separat, $m_t$, se calculează cu ajutorul relaţiei :

$$m_t = KI\tau = \frac{E_{Cu}}{96500} \cdot I \cdot \tau, \quad g \qquad (4)$$

în care: $E_{Cu}$ – echivalentul chimic al cuprului, masa atomică împărţită la valenţă, grame ;

96500 – numărul lui Faraday, coulombi;

I – intensitatea curentului, A ;

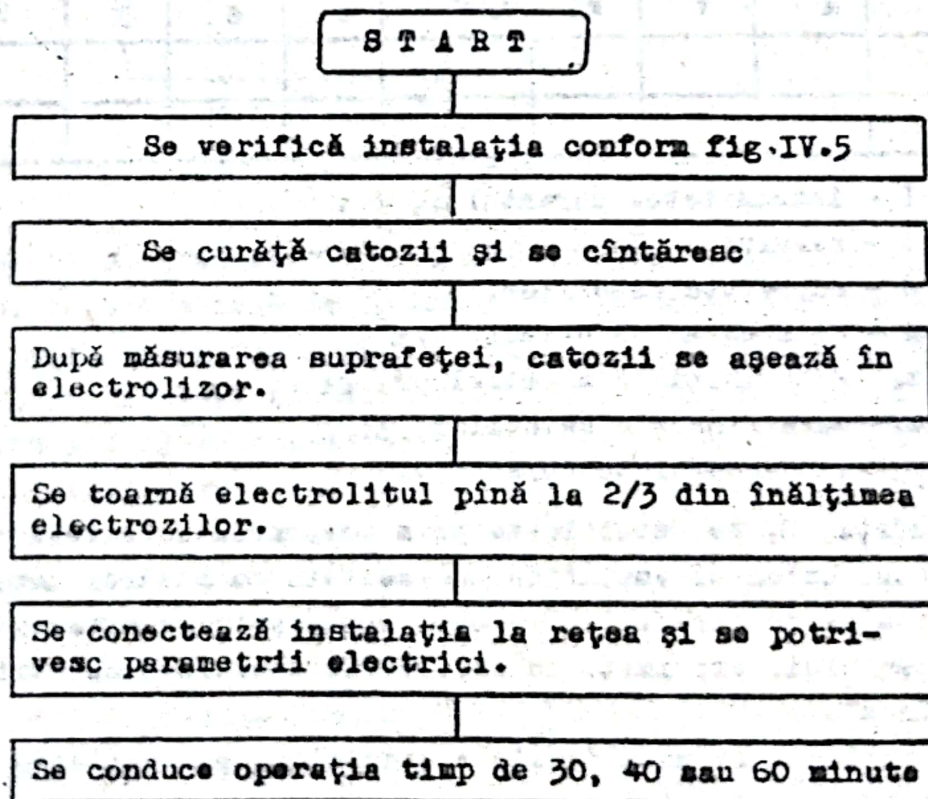
$\tau$ – timpul, secunde.

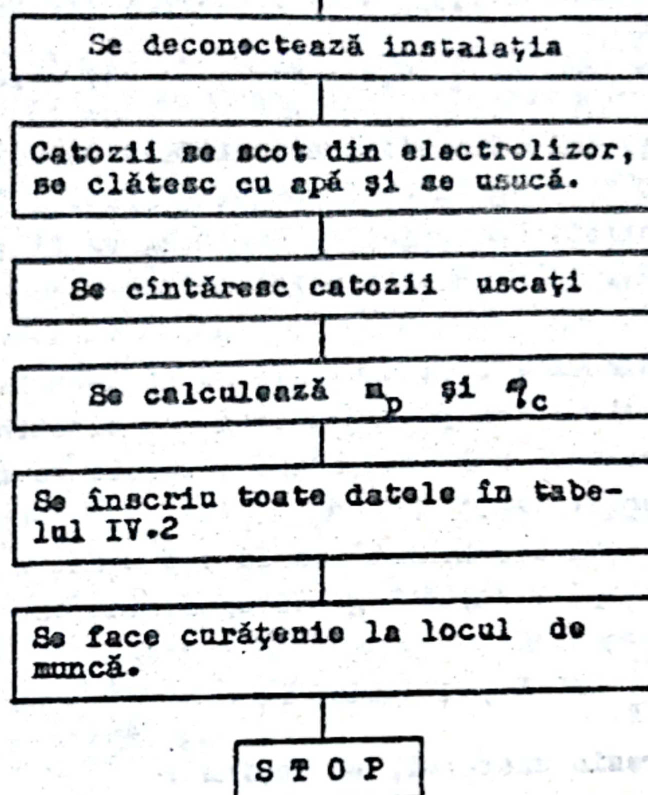
Randamentul de curent, $\eta_c$, este raportul procentual dintre masa cuprului depusă în mod practic pe catozi şi masa teoretică de cupru ce ar fi trebuit să se depună în urma aceluiaşi consum de energie. El măsoară gradul de utilizare al curentului.

$$\eta_c = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100, \quad \% \qquad (5)$$

In rezumat, modul de lucru este redat în schema IV.4.

Schema IV.4. Rafinarea electrolitică a cuprului.






## Probleme rezolvate

1. Se construiește pila electrică $Zn/Zn(NO_3)_2//AgNO_3/Ag$. În vasul cu electrodul de zinc se află inițial 50 ml soluție 0,1 n de $Zn(NO_3)_2$, iar în cel cu electrodul de argint, 50 ml soluție 0,1 n de $AgNO_3$. Se stabilește contactul între cei doi electrozi printr-un fir de cupru și între electroliți printr-o punte electrolitică. După un anumit timp, se întrerupe circuitul și se cîntărește electrodul de argint, găsindu-se o creștere de masă de 0,166 g. Se cere:

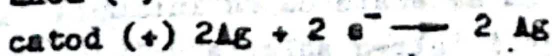
a- scrierea reacțiilor ce au avut loc la electrozi și stabilirea anodului și catodului pilei;

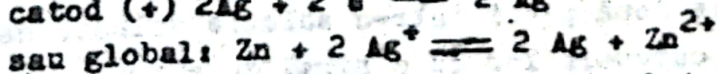
b- molaritățile finale ale soluțiilor de $Zn(NO_3)_2$ și $AgNO_3$.

Rezolvare :

a. Reacțiile ce au loc la electrozi sînt :


anod (-) $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$


catod (+) $2Ag + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ag$


sau global: $Zn + 2\,Ag^+ \rightleftharpoons 2\,Ag + Zn^{2+}$

b. Ca urmare a reacției globale, ionul $Ag^+$ din soluția de $AgNO_3$ se descarcă pe electrodul de Ag, masa acestuia crescînd .

Numărul de atomi - gram de Ag depuşi va fi :

$\frac{166 \cdot 10^{-3}}{108} = 1,537 \cdot 10^{-3}$ at.-g , iar concentraţia soluţiei de $AgNO_3$ va deveni : $0,1 - \frac{1000}{50} \cdot 1,537 \cdot 10^{-3} = 0,069$ mol/l.

Conform reacţie globale din pilă, concomitent trec în soluţie $1/2 \cdot 1,537 \cdot 10^{-3}$ at.-g Zn cu formarea a $1/2 \cdot 1,537 \cdot 10^{-3}$ moli $Zn(NO_3)_2$ . Concentraţia soluţiei de $Zn(NO_3)_2$ va fi : $0,1 + 1/2 \cdot 1000/50 \cdot 1,537 \cdot 10^{-3} = 0,115$ mol/l.

2. Să se calculeze tensiunea minimă ce trebuie aplicată între electrozii unui voltametru pentru a avea loc electroliza apei, ştiind că la formarea unui mol de apă din elemente se degajă 286,33 kJ.

Rezolvare :

Energia electrică consumată va fi : W = UIt . In urma electrolizei unui mol de apă rezultă 2 g hidrogen, iar din legile electrolizei

$$m_{H_2} = \frac{A_H}{1.F} \cdot I.t \text{ , de unde, } It = \frac{m_{H_2} \cdot F}{A_H}$$

Inlocuind în expresia energiei, se obţine :

$$U = W \cdot \frac{1}{F \cdot m_{H_2}} \cdot \frac{A_H}{1} = 1,47 \text{ V}$$

3. Să se calculeze randamentul de curent al operaţiei de rafinare a cuprului, ştiind că la I = 5 A, după 30 minute s-au depus la catod 2,8 g Cu.

Rezolvare :

$$m_t = \frac{A_{Cu}}{z.F} \cdot I. t = \frac{64}{2 \cdot 96500} \cdot 5 \cdot 30 \cdot 60 = 2,98 \text{ g}$$

$$\eta_c = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100 = \frac{2,8}{2,98} \cdot 100 = 93,96 \%$$

## Probleme propuse

1. La introducerea într-o soluţie diluată de acid sulfuric a unei plăci de fier sau a unei plăci de zinc se constată că se degajă hidrogen în ambele cazuri. Să se arate ce se întîmplă dacă se introduc simultan cele două plăci într-o soluţie diluată de acid sulfuric şi se unesc capetele lor cu o sîrmă de cupru.

Răspuns : se formează pila (-) $Zn/H_2SO_4/Fe$(+)

2. Să se calculeze valoarea potențialului de electrod al cuprului într-o soluție de $CuSO_4$ 0,01 m la 298 K, dacă potențialul său normal de electrod este de + 0,34 V.

Răspuns : + 0,281 V.

3. Se leagă în serie trei celule de electroliză care conțin soluții de $CuSO_4$, $FeCl_3$ și respectiv $AuCl_3$. Prin cele trei celule s-a trecut un curent de 5 A pînă cînd s-a constatat că s-au obținut 2 g Cu și 4,1 g Au. Se cere : a) randamentul de curent; b) timpul de electroliză; c) masa de fier depusă.

Răspuns : $\eta_c$= 80 %; t = 25 min.; $m_{Fe}$ = 1,15 g.

4. O placă de fier s-a introdus într-o soluție de $CuSO_4$ și, după un anumit timp, s-a scos și s-a cîntărit găsindu-se că are masa mai mare cu 2 g. Să se calculeze masa cuprului depus.

Răspuns : 16 g.

5. Tensiunea electromotoare a elementului galvanic



$Zn/ZnSO_4$ 1 n//$CuSO_4$ 1 n/Cu

este de 1,1 V la 25°C. Să se calculeze entalpia liberă standard $\Delta G^\circ$, în calorii și în joule, a acestei pile.

Răspuns : 50,79 kcal; 212,3 kJ.

6. La electroliza unei soluții de $NiSO_4$ se utilizează ca electrozi plăcuțe de nichel. Să se scrie reacțiile ce au loc la electrozi și să se calculeze masa nichelului depus la catod în timp de o oră, dacă intensitatea curentului a fost de 2,5 A.

Răspuns : 2,74 g Ni

Capitolul V

# COROZIUNEA METALELOR SI PROTECTIA ANTICOROZIVA

## V.1. Generalităţi

Coroziunea este un proces de distrugere parţială sau totală a materialelor în general şi a metalelor în special, în urma unor reacţii chimice şi electrochimice cu mediul înconjurător. Fenomenul de coroziune este întîlnit în toate sectoarele industriale şi datorită lui economia unei ţări pierde anual mari cantităţi de materiale. Statisticile arată că din cantitatea de oţel produsă anual în lume, aproximativ o treime s-ar transforma în rugină, datorită coroziunii. Natura şi structura fazei metalice, compoziţia chimică a mediului agresiv, condiţiile concrete de desfăşurare a unui proces tehnologic dat au o influenţă hotărîtoare asupra formei de coroziune şi asupra intensităţii distrugerii materialelor. Coroziunea metalelor este datorată instabilităţii termodinamice a acestora, în raport cu forma lor oxidică, ionică. Prin urmare, coroziunea este fenomenul natural prin care metalele tind să revină la starea lor iniţială de oxizi, cloruri, sulfaţi etc., deci la o stare energetică joasă, mai stabilă. Reactivitatea în raport cu diferiţi agenţi corozivi ($O_2$, $CO_2$, $H_2S$, $H_2O$, $H_3O^+$ etc.) este datorată legăturii slabe a electronilor periferici de nucleu şi uşurinţei cu care metalele ionizează.

Tendinţa metalelor de a trece în stare ionică, de a se coroda, diferă de la un metal la altul şi poate fi caracterizată energetic prin variaţia entalpiei libere $\Delta G$ ce însoţeşte procesul. Dacă $\Delta G$ este negativă înseamnă că din punct de vedere termodinamic procesul coroziv poate avea loc. In prezenţa umidităţii şi oxigenului, la un pH aproximativ neutru sînt termodinamic stabile numai metalele nobile (Au, Pt, Ir, Pd etc.), ceea ce explică şi starea lor nativă.

Alte metale, dispuse tot după hidrogen în seria de activitate a metalelor (dată de N.M.Beketov şi A.Volta), Cu, Hg, Ag sînt metale seminobile, pentru că în prezenţa oxigenului şi în condiţii de descărcare a ionilor de $H^+$ se corodează. Aceste metale în natură

se găsesc atît în stare liberă cît şi sub formă de combinaţii. Majoritatea metalelor ce trec uşor sub formă ionică (se corodează), se numesc metale bazice şi se găsesc în natură dar în stare combinată.

Coroziunea este o reacţie eterogenă, redox, care are loc la interfaţa metal/mediu, în care metalul este oxidat de către un oxidant din mediu, care se reduce.

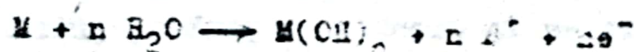
După mecanismul de desfăşurare se disting două tipuri de coroziune: chimică şi electrochimică. Coroziunea chimică se referă la distrugerea metalelor, în urma acţiunii directe a mediului, fără să aibă loc un schimb de sarcini electrice şi în lipsa umidităţii. Aceasta se produce la contactul materialelor metalice cu gazele industriale uscate, la temperatură ridicată sau în medii de neelectroliţi . Coroziunea electrochimică, cea mai răspîndită, se referă la procesele de degradare în prezenţa electroliţilor, a umidităţii şi a unui curent electric generat de micropilele electrice care se formează şi funcţionează pe suprafaţa metalelor. În cadrul acestor micropile se desfăşoară simultan după reacţii de electrod, de semn contrar şi cu viteze egale.

- reacţia anodică, de oxidare, prin care atomii metalici părăsesc reţeaua cristalină şi trec în mediul coroziv sub formă de ioni hidrataţi, lăsînd pe suprafaţa metalului cantitatea echivalentă de electroni :



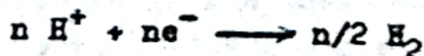
$$M \longrightarrow M^{n+} + ne^-$$

sau



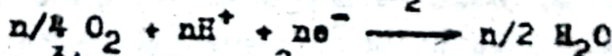
$$M + n\,H_2O \longrightarrow M(OH)_n + n\,H^+ + ne^-$$

- reacţia catodică, de reducere, la care electronii eliberaţi în procesul anodic, participă la reducerea unui oxidant din electrolit, protonii, oxigenul dizolvat, ionii metalici nenobili etc.



$$n\,H^+ + ne^- \longrightarrow n/2\,H_2$$

sau



$$n/4\,O_2 + nH^+ + ne^- \longrightarrow n/2\,H_2O$$

sau



$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$$

Dacă în soluţia în care se deplasează ionii metalici are loc şi un alt proces de electrod care consumă electronii, schimbul de substanţă va fi ireversibil şi ca urmare metalul va trece în continuare în soluţie, se corodează. Aceste procese pot fi clasificate astfel :

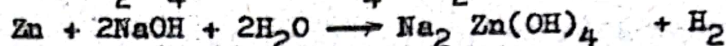
- procese de coroziune electrochimică cu degajare de hidrogen denumite şi coroziune cu depolarizare de hidrogen :



$$2Na + H_2O \longrightarrow 2\,NaOH + H_2$$

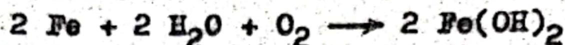


$$Ca + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2$$

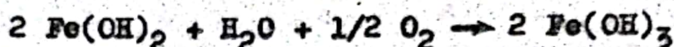


$$Zn + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow Na_2\,Zn(OH)_4 + H_2$$

- procese de <u>coroziune electrochimică cu depolarizare de oxigen</u> :

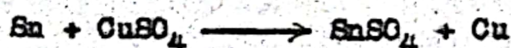


$$2\,Fe + 2\,H_2O + O_2 \longrightarrow 2\,Fe(OH)_2$$

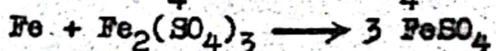


$$2\,Fe(OH)_2 + H_2O + 1/2\,O_2 \longrightarrow 2\,Fe(OH)_3$$

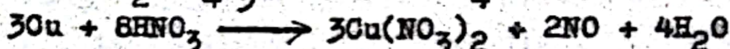
- <u>procese de coroziune electrochimică de dizolvare a metalelor</u> însoţite de separarea altui metal, de reducere a unui cation de la o valenţă superioară la una inferioară, sau de reducere a unui alt oxidant :



$$Sn + CuSO_4 \longrightarrow SnSO_4 + Cu$$



$$Fe + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 3\,FeSO_4$$



$$3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

V.2. <u>Aprecierea cantitativă a coroziunii</u>

Cantitativ coroziunea poate fi apreciată prin calcularea vitezei de coroziune, care poate fi exprimată prin diferiţi indici cum sînt :

- Indicele gravimetric ($V_{cor}$), reprezintă variaţia masei probei ($\Delta_m$) ca rezultat al coroziunii, pe unitate de suprafaţă (S), în unitatea de timp (t) :

$$V_{cor} = \frac{\Delta m}{S.t},\ g/m^2.h \quad \text{sau} \quad mg/dm^2.zi$$

Este cel mai utilizat mod de exprimare a coroziunii, putînd exprima creşterea în greutate a probei, prin formarea de produse de coroziune (oxidarea metalelor) care rămîn aderente la metal, sau poate exprima scăderea în greutate, atunci cînd produşii de coroziune pot fi îndepărtaţi de pe suprafaţă. <u>Indicele crescător</u> introduce erori în determinare, din cauza necunoaşterii cu exactitate a compoziţiei chimice a produşilor de coroziune. Cel mai utilizat este <u>indicele ce corespunde pierderii în greutate</u>, precizia depinde de îndepărtarea completă a produşilor de coroziune.

- Indicele de penetraţie (P), reprezintă adîncimea pînă la care a pătruns coroziunea în masa metalului. Se calculează cunoscînd indicele gravimetric $V_{cor}$ $[g/m^2.h]$ şi densitatea metalului, $g/cm^3$ :

$$P = (V_{cor}/\rho) \cdot 8{,}76$$

Acesta permite aprecierea duratei de exploatare a utilajelor. Cei doi indici se pot utiliza numai pentru caracterizarea coroziunii uniforme .

- Indicele volumetric, reprezintă cantitatea de gaz degajată sau consumată în timpul coroziunii. Din această cantitate de gaz se poate determina cantitatea de metal dizolvată şi indicele gravimetric.

- Indicele volumetric de hidrogen poate fi utilizat la aprecierea coroziunii cu depolarizarea de hidrogen.

- Indicele volumetric de oxigen se referă la volumul de oxigen consumat în coroziunea cu depolarizare de oxigen.

Curentul anodic de coroziune

In timpul procesului de coroziune, între zonele anodice şi catodice, formate pe suprafaţa metalelor, apare un transfer de electroni, un curent electric.

Cantitatea de electricitate q ce trece între zonele anodice şi catodice, cu o intensitate a curentului de dizolvare anódică $i_a$ [A], a unui metal cu masa A, ce eliberează Z electroni în procesul anodic de dizolvare, într-un timp t (sec), este echivalentă cu viteza de coroziune şi poate fi determinată cu legea lui Faraday :

$$m = K \cdot q = \frac{A}{ZF} \cdot i_a \cdot t$$

Viteza de coroziune va fi :

$$V_{cor} = \frac{A}{Z \cdot F} \cdot \frac{i_a}{S} \cdot 3600 \quad [g/m^2 \cdot h]$$

Rezistenţa la coroziune a metalelor se exprimă prin scări convenţionale, tab. V.1.

Tabelul V.1.

Scara de apreciere a rezistenţei la coroziune a metalelor

| Grupe de rezistenţă | Pierderi de masă $g/m^2 \cdot zi$ | | Penetraţia, p [mm/an] | Coeficient de stabilitate |
|---|---|---|---|---|
| | Pentru metale grele $\rho = 7,5\ g/cm^3$ | Pentru metale uşoare $\rho = 2,5\ g/cm^3$ | | |
| I. Perfect rezistente | 0,021 | 0,007 | sub 0,001 | 1 |
| II. Foarte rezistente | 0,021-0,10 | 0,007-0,035 | 0,001-0,005 | 2 |

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|
| | 0,10-0,21 | 0,035-0,07 | 0,005-0,01 | 3 |
| III. Rezistente, bine utilizabile. | 0,21-1<br>1 -2,1 | 0,07-0,35<br>0,35-0,7 | 0,01 -0,05<br>0,05 -0,1 | 4<br>5 |
| IV. Puţin rezistente | 2,1-10,5<br>10,5-21 | 0,7 -3,5<br>3,5-7,0 | 0,1 -0,5<br>0,5 -1 | 6<br>7 |
| V. Foarte puţin rezistente (aproape inutilizabile) | 21 -105<br>105-210 | 7,0-35<br>35 - 70 | 1 - 5<br>5 - 10 | 8<br>9 |
| VI. Nerezistente | peste 210 | peste 70 | peste 10 | 10 |

Metalele utilizate în construcţia de maşini şi construcţia aparatelor care lucrează în medii corozive trebuie să prezinte o micşorare a grosimii prin coroziune mai mică de 1 mm/an.

Timpul de micşorare a grosimii prin coroziune se exprimă prin relaţia :

$$\tau = \frac{1}{P} = \frac{1000 \cdot \rho}{V_{cor} \cdot 24 \cdot 365} \quad [\text{ani/mm}]$$

unde $\rho$ este densitatea metalului.

## Lucrarea V.1.

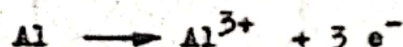
## DETERMINAREA COROZIUNII ALUMINIULUI ŞI ZINCULUI ÎN MEDII CU DEPOLARIZARE DE HIDROGEN

Scopul lucrării. Scoaterea în evidenţă a faptului că prezenţa în apă a ionilor hidroxil şi în special de hidrogen duce la un proces de coroziune cu depolarizarea hidrogenului.

Aspecte teoretice

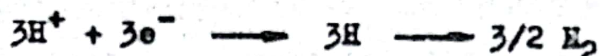
În coroziunea cu depolarizare de hidrogen un rol important privind viteza şi desfăşurarea procesului îl are pH-ul. Pentru exemplificare, lucrarea îşi propune determinarea coroziunii aluminiului într-un mediu cu pH > 7 şi coroziunea zincului la un pH < 7.

Coroziunea aluminiului se studiază în soluţie de NaOH, fig. V.1.1., unde are loc următoarea reacţie anodică de deelectronare şi coroziune :



$$Al \longrightarrow Al^{3+} + 3\,e^-$$

Concomitent are loc şi reacţia de electronare, reducerea catodică, care consumă electronii rezultaţi din reacţia anodică :



$$3H^{+} + 3e^{-} \longrightarrow 3H \longrightarrow 3/2\ H_2$$

Reacţia globală care duce la dizolvarea aluminiului este :



$$Al + NaOH + 3H_2O \longrightarrow Na\left[Al(OH)_4\right] + 3/2\ H_2$$

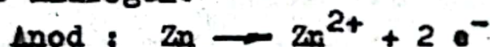
Prin cîntărirea probei înainte şi după un timp de coroziune se poate calcula indicele de coroziune. In acest scop este necesar să se îndepărteze total produşii de reacţie de pe suprafaţa aluminiului, folosind soluţii corespunzătoare. Anexa V.1.1.

Pentru calcule folosim relaţia :

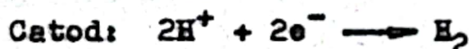
$$V_{cor} = \frac{\Delta m}{S.t}\ \left[g/m^2.h\right]\ \text{sau}\ \left[mg/dm^2.zi\right]$$

unde: $\Delta m$ - cantitatea de aluminiu dizolvată;
S - suprafaţa plăcii de aluminiu;
t - timpul de contact cu soluţia.

In mediul acid (pH $<7$) se determină coroziunea zincului. Si în acest caz la anod are loc reacţia de deelectronare , iar electronii rezultaţi sînt consumaţi în reacţia de electronare a ionilor de hidrogen.



Anod : $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\ e^{-}$



Catod: $2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow H_2$

In mediu de acid sulfuric reacţia globală de coroziune va fi:



$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-} + H_2$$

Din volumul V de hidrogen degajat, măsurat în condiţiile de lucru, fig.V.1.2, dar trecut în condiţii normale, se poate calcula cantitatea de zinc corodată, dizolvată.

Viteza de coroziune se defineşte ca reprezentînd masa de substanţă corodată, măsurată în grame, la corodarea unei plăci cu suprafaţa de 1 $m^2$, timp de o oră, conform relaţiei :

$$V_{cor} = M/(S.\tau), \qquad g/m^2.h \qquad (1)$$

în care: M - cantitatea de zinc dizolvată, g;
S - suprafaţa probei corodate, $m^2$;
$\tau$ - timpul de contact cu mediul coroziv, h .

Pentru a compara diferite metale din punctul de vedere al rezistenţei la coroziune, viteza procesului se exprimă prin indicele de penetraţie (P), adică adîncimea pînă la care a pătrunş

coroziunea în masa metalică și se exprimă în mm/an, folosind relația :

$$P = V_{cor} \cdot 8760/(\rho \cdot 1000) = V_{cor} \cdot 8,76/\rho \quad , \quad mm/an \qquad (2)$$

unde: P - indicele de penetrație, mm/an;
V - viteza de coroziune, $g/m^2 \cdot h$ ;
$\rho$ - densitatea metalului sau aliajului, $g/cm^3$;
8760- numărul de ore dintr-un an .

Pe baza valorilor obținute pentru V se stabilește gradul de rezistență la coroziune utilizînd scara convențională prezentată în tabelul V.1.

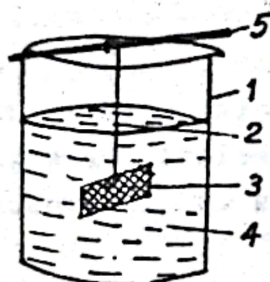



Fig.V.1.1. Instalație de coroziune pentru determinarea indicelui gravimetric.
1-vas coroziune; 2-suport;
3-proba; 4-soluție corozivă (NaOH)
5-baghetă de sticlă.

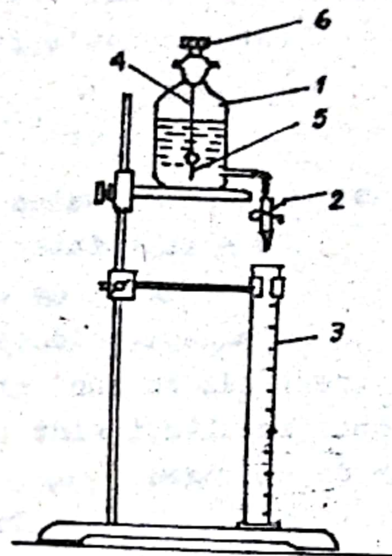



Fig.V.1.2. Instalație de coroziune pentru determinarea indicelui volumetric de hidrogen.
1-vas de sticlă cu tub lateral; 2-clemă; 3-biuretă;
4-fir cupru protejat cu plastic; 5-proba metalică;
6-dop rodat; 7-robinet.

<u>Aparatură, reactivi, modul de lucru și interpretarea rezultatelor.</u>

<u>Coroziunea aluminiului în mediu bazic (pH > 7)</u>

Aparatura folosită este prezentată în figura V.1.1. Drept vas de coroziune se poate folosi un pahar Berzelius, formă joasă, cu secțiunea mai mare (depinde și de mărimea probei metalice) și capacitatea de 300 - 400 $cm^3$. Proba de aluminiu se fixează pe un

fir de cupru agățat de o baghetă de sticlă.

Aparatură și reactivi

- balanța analitică;
- riglă;
- hîrtie abrazivă;
- soluție pentru îndepărtarea produșilor de reacție de pe suprafața probelor;
- soluție NaOH .

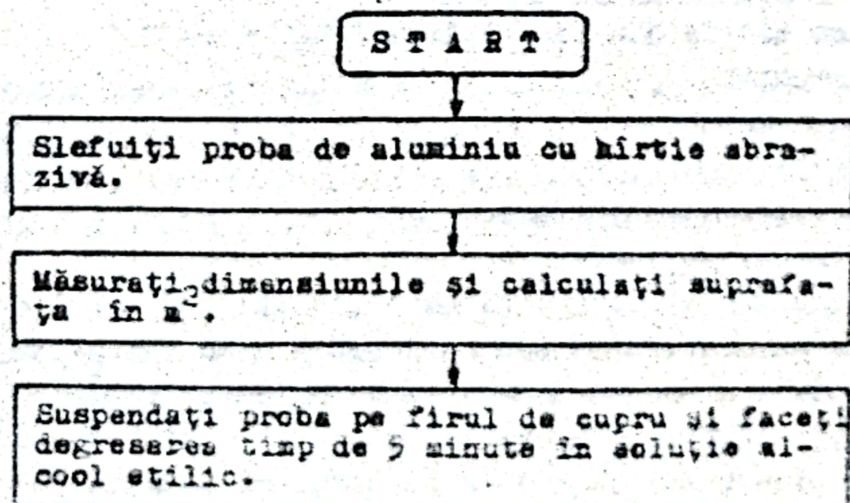
Succesiunea operațiilor este cea prezentată în schema de lucru V.1.1. iar rezultatele și observațiile se trec în tabelul V.1.1.

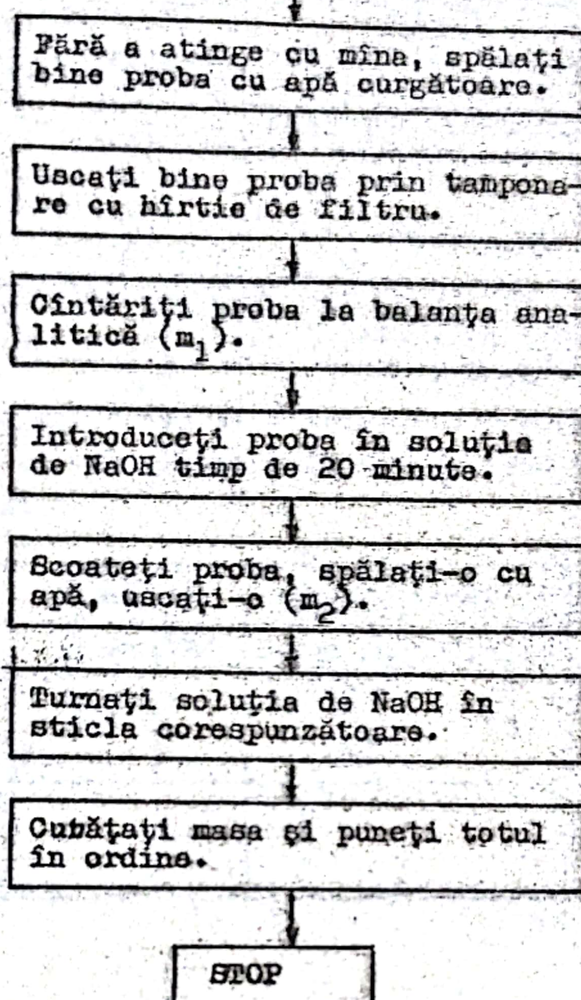
Tabelul V.1.1.

| Proba | Suprafața probei ($m^2$) | Greutatea inițială, $m_1$ (g) | Greutatea după coroziune, $m_2$ (g) | m, (g) | Timpul de coroziune, (h) | $V_{cor}$, ($g/m^2h$) | P, (mm/an) | Grad de rezistență |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | | | | | | | | |
| 2. | | | | | | | | |

Schema V.1.1.

Coroziunea aluminiului în mediu bazic






Coroziunea în mediu acid (pH < 7).

Aparatura şi reactivi

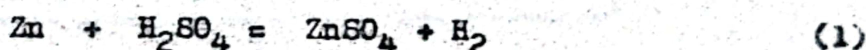
- instalaţia din fig. V.1.2.
- barometru;
- termometru;
- riglă;
- soluţie acid sulfuric.

Modul de lucru

Se închide clema (2) şi se umple cam 2/3 vasul de sticlă (1), cu soluţie acid sulfuric sau acid clorhidric 3-5 %. Se măsoară suprafaţa totală a probei de analizat (5) şi se introduce în vasul de sticlă, prin fixare pe un fir de cupru izolat cu plastic (4). Se astupă bine vasul de sticlă cu dopul de cauciuc (6) şi se aşează sub tubul de sticlă (de evacuare a acidului) un balon conic cu gîtul larg . Se deschide clema (2). Soluţia de acid curge din vasul (1) în pahar, la

început cu debit mai mare, pînă cînd în vasul (1) se creează o depresiune care compensează presiunea hidrostatică a soluției, după care debitul soluției scade și devine proporțional cu volumul de hidrogen degajat din reacția de coroziune. Din acest moment poate fi început experimentul. Se înlocuiește paharul cu un cilindru gradat de 250 - 500 $cm^3$ și se cronometrează timpul. Se fac 3-4 determinări din 15 în 15 minute, se citește volumul acidului și se calculează valoarea medie.

Volumul de soluție măsurat coincide cu volumul de hidrogen degajat, măsurat la temperatura (T), presiunea barometrică (P), hidrogen degajat în timpul de contact dintre metal și soluția de acid sulfuric, ca urmare a reacției :



$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 \qquad (1)$$

După terminarea experimentului, se scoate proba de zinc, se spală foarte bine cu apă curgătoare. Soluția de acid din pahar și cilindru este turnată în sticla corespunzătoare.

Interpretarea rezultatelor

Se calculează volumul de hidrogen pentru condiții normale $P_o$, $T_o$ ( $P_o$ = 760 mm col. Hg și $T_o$ = 273 K), folosind relația :

$$P_o \cdot V_o/T_o = P \cdot V/T \rightarrow V_o = \frac{PVT_o}{P_oT}$$

Cunoscîndu-se volumul de hidrogen degajat, se poate calcula masa metalului dizolvat, pe baza reacției care are loc (1)

1 atm gr Zn . . . . . . . . . . 1 mol $H_2$
65 g Zn . . . . . . . . . . 22,4 l $H_2$ (condiții normale)
m, g Zn . . . . . . . . . . $V_o$, l $H_2$

$$m = 65 \cdot V_o/22,4, \text{ g Zn}$$

Cunoscînd valoarea lui m se poate apoi calcula viteza de coroziune și indicele de penetrație cu relațiile 1 și respectiv 2.

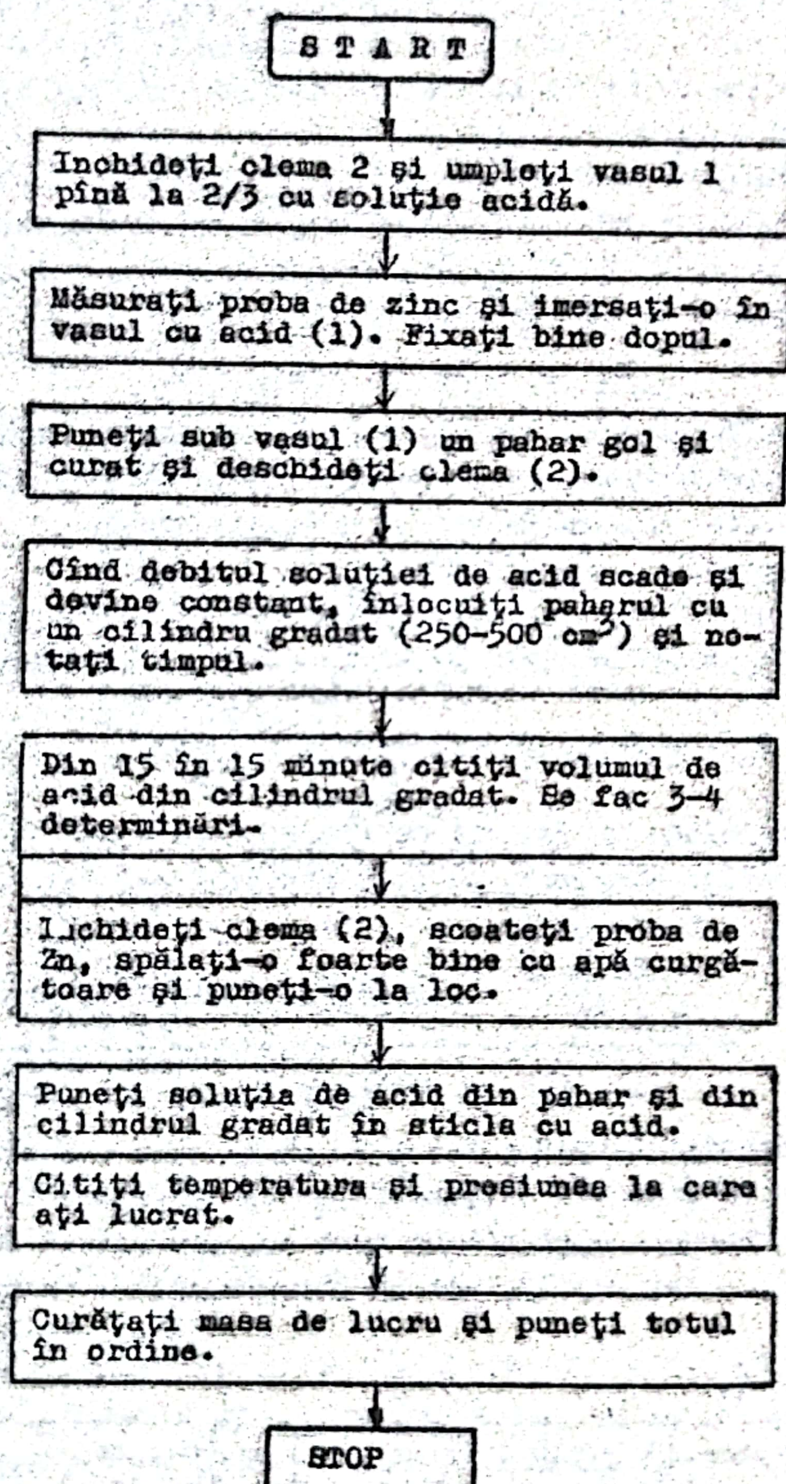
Succesiunea operațiilor este cea prezentată în schema de lucru V.2.1. iar rezultatele și observațiile se trec în tabelul V.2.1.

Tabelul V.2.1.

| Proba | Suprafața, $m^2$ | Volumul de hidrogen | | Δm, g | Durata coroziunii, h | $V_{cor}$ $g/m^2 \cdot h$ | P mm/an | Gradul de rezistență |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | la T și P | La $T_o$ și $P_o$ | | | | | |
| | | | | | | | | |

Schema V.2.1.

Coroziunea zincului în mediu acid



Calcule :

$$V_{o(H_2)} = \frac{P \cdot V \cdot T_o}{P_o T}$$

$$m_{Zn} = \frac{65,38 \cdot V_o}{22,4}$$

$$V_{cor} = \frac{m}{S \cdot t}, \quad g/m^2 \cdot h$$

$$P = \frac{V_{CO_2} \cdot 8,76}{\rho_{Zn}}, \ mm/an$$

Lucrarea V.2.

Protecţia metalelor împotriva coroziunii prin zincare

Scopul lucrării

Cunoaşterea principalelor faze de lucru printr-un proces de depunere electrolitică a metalelor, precum şi a parametrilor care determină calitatea peliculei.

Scopul zincării, avantaje şi factorii care influenţează depunerea.

Acest tip de depunere este foarte utilizat deoarece asigură o protecţie eficace la un cost relativ redus. In cazul protecţiei suprafeţelor metalice din oţel, zincarea este foarte indicată, deoarece conduce la creşterea rezistenţei la coroziunea atmosferică, furnizează protecţia de sacrificiu, dizolvîndu-se în locul metalului de bază neacoperit şi conduce în contact cu unii agenţi corozivi la produşi rezistenţi la coroziunea ulterioară.

Protecţia metalelor prin zincare se poate realiza prin imersia reperelor în băi de zinc topit sau pe cale electrolitică, folosind electrolit cianuric, bazic sau acid. Zincarea electrolitică prezintă următoarele avantaje :

- în funcţie de cerinţele practice, se pot obţine depuneri cu grosimi diferite;
- aderenţa stratului de zinc este superioară;
- se poate depune zinc mat sau lucios;
- nu necesită încălzirea pieselor, care ar putea duce la deformări structurale sau dimensionale;
- utilizează zincul şi curentul electric în mod eficient.

In această lucrare este descris procedeul de zincare folosind un electrolit acid pe bază de sulfat de zinc.

In general, depunerea electrolitică a zincului este influențată de următorii factori :

- natura, compoziția și puritatea electrolitului;
- puritatea anozilor;
- starea suprafeței metalului pe care se depune zincul;
- prezența agenților de luciu și natura lor;
- agitarea sau nu a electrolitului;
- parametrii de lucru: densitatea de curent catodică ($A/dm^2$), tensiunea (V), raportul anod/catod, temperatura de lucru etc.

In cele ce urmează se descrie pregătirea suprafețelor metalice, prepararea electrolitului de zincare, descrierea instalației și a modului de lucru și metodele de control a calității depunerii.

A. Pregătirea suprafețelor metalice

Pregătirea suprafețelor pieselor supuse zincării constă în mai multe operații și anume: pregătirea mecanică, pregătirea chimică (degresarea, decaparea) și lustruirea.

1. Pregătirea mecanică

In funcție de starea suprafețelor și de gradul de finisare dorit, piesele sînt supuse la două operații diferite: șlefuirea și lustruirea, care se execută în moduri similare și cu aceleași mijloace (pile, hîrtii și substanțe abrazive, pîslă și postav). Diferența dintre ele constă în faptul că la șlefuire se îndepărtează cantități relativ mari de metal, în timp ce lustruirea are ca scop finisarea superioară care se obține îndepărtînd cantități reduse de metal. O piesă bine lustruită, face ca depunerea să prezinte un aspect plăcut și un luciu deosebit.

2. Degresarea

Este operația de îndepărtare a materiilor grase de pe suprafețe metalice. Această operație poate fi efectuată cu dizolvanți organici sau cu baze anorganice.

Degresarea cu dizolvanți se efectuează în general, pentru îndepărtarea materiilor grase, mai puțin a amprentelor digitale. Se folosește înainte de degresarea alcalină.

Dizolvanții organici curent utilizați sînt :

- inflamabili: benzina grea, petrol, xilen, toluen, solvent nafta, benzină de extracție, white-spirit etc;
- neinflamabili: tetraclorura de carbon, percloretilena , tricloretilena, dicloretan etc.

Degresarea se poate face prin ştergere, imersie sau cu vapori, procedeele fiind folosite separat sau combinat.

In laborator se va folosi degresarea prin imersie. In acest scop se folosesc două sau mai multe băi, din care ultima trebuie să fie foarte curată fiind reîmprospătată cît mai des. Conţinutul maxim admisibil de materii grase la ultima baie este de 1% .

Degresarea alcalină se aplică pentru îndepărtarea filmelor de grăsimi saponificabile de pe suprafaţa pieselor metalice, după ce acestea au fost degresate cu solvenţi. In acest scop se folosesc hidroxizii alcalini, fosfatul de sodiu (în special $Na_3PO_4$) şi compuşii tensioactivi de tipul detergenţilor.

Alcalinitatea soluţiilor, respectiv pH-ul, trebuie menţinut în anumite limite pentru a nu se produce atacul metalului de bază. Funcţie de natura metalului de bază se recomandă următoarele valori :

| Metalul de bază | pH-ul |
|---|---|
| oţel | 13-14 |
| staniu, aluminiu şi zinc | 10 |
| cupru | 12 |
| oţel silicios | 13 |
| alamă | 12 |

Temperatura de lucru variază între 95 - 100°C pentru oţel, 70 - 85°C pentru aluminiu, zinc, staniu, cupru şi alamă.

3. Decaparea

Este procedeul de pregătire al suprafeţelor metalice prin care se realizează îndepărtarea ţunderului, oxizilor (ruginei) prin dizolvarea acestora în condiţii agresive.

Decaparea poate fi realizată fie prin imersie în soluţii acide sau bazice (decaparea chimică), fie prin imersie în soluţii de electroliţi şi sub acţiunea curentului electric (decapare electrochimică).

Drept agenţi de decapare se folosesc acizii ($H_2SO_4$, HCl, $H_3PO_4$, $HNO_3$, HF etc.), bazele (NaOH, KOH) şi sărurile (cromat de sodiu, bicromat de sodiu sau de potasiu, clorură de sodiu, sulfat de sodiu etc.).

4. Lustruirea

Lustruirea pieselor metalice înainte de galvanizare se efectuează atît pentru îmbunătăţirea aspectului, la depuneri decorative sau protector decorative, cît şi pentru mărirea rezistenţei la coroziune, datorită faptului că praful şi impurităţile din atmos-

feră aderă mai greu la suprafețe lucioase și astfel se evită posibilitatea formării unor micropile locale, în prezența unui electrolit, format din apa de condens în care se găsesc dizolvate diferite săruri, gaze etc.

Lustruirea se face mecanic, chimic și electrochimic.

B. Prepararea electrolitului de zincare

Un electrolit acid pentru zincare poate să conțină :

- 390 g/l sulfat de zinc, $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ ;
- 50 g/l sulfat de aluminiu, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ ;
- 100 g/l sulfat de sodiu, $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ ;
- agenți de luciu, dextrină sau tiouree.

Electrolitul se prepară prin dizolvarea separată a substanțelor în apă distilată iar soluțiile obținute se amestecă: pH-ul trebuie să fie 3, 5 .

Condițiile de lucru sînt următoarele: temperatura 15-30°C, raportul anod/catod = 2:1, densitatea de curent catodic 3,5 - 5 $A/dm^2$, tensiunea 1,8 V, timp de depunere 5-10 minute.

Aparatura și modul de lucru

Instalația de laborator pentru realizarea practică a zincării este prezentată în fig. V.2.1. Ca și în cazul altor depuneri galvanice pentru a asigura o depunere uniformă a zincului, pentru a mări randamentul de curent și pentru a scurta timpul de depunere, în practica industrială și de laborator se lucrează cu un număr mai mare de anozi, raportul lor fiind 3/1 și în unele cazuri chiar 4/1, In cazul zincării electrolitice a țevilor, pentru a efectua zincarea și în interiorul lor, este necesar să se folosească și un anod concentric. Dacă celula de zincare nu este utilizată în condiții optime și dacă anozii de zinc nu sînt puri, electrolitul suferă o serie de modificări privind compoziția lor chimică, pH-ul și se tulbură ca urmare a impurităților introduse odată cu reperele metalice și prin intermediul anozilor. Ca urmare, periodic , pe parcursul utilizării celulei de depunere se procedează la o corecție a compoziției chimice a electrolitului iar pentru îndepărtarea suspensiilor acesta este supus unui proces de filtrare. Aceste operații sînt obligatorii și se execută din mers, fără a întrerupe procesul tehnologic,

Intr-o baie de zincare anozii și catozii trebuie să se afle la o anumită distanță între ei și în raport cu fundul celulei, iar electrolitul trebuie să depășească partea superioară a electrozilor. Pentru zincare vom folosi bucăți de țeavă de oțel OL-C cu diametrul exterior de aproximativ 18,5 mm și lungimea de 40-50 mm .

După ce aceste piese au fost prelucrate mecanic și chimic, li se măsoară suprafața exterioară pentru a putea calcula densitatea de curent catodic, $A/dm^2$, și sînt introduse pe rînd, în celula de depunere, la catod. Vor fi zincate 9 piese în următoarele condiții practice: timp de depunere 6 minute, intensitatea curentului 2, 3, 4, 5 și 6 A. Cunoscînd suprafața catodului și intensitatea curentului, se calculează densitatea de curent. Se menține intensitatea curentului constantă, 5A și se fac depuneri timp de 5, 6, 7 și 8 minute.

In timpul zincării pieselor are loc un transfer de masă. Zincul anodic se dizolvă și trece în soluție sub formă de ioni $Zn^{2+}$, iar aceștia datorită diferenței de potențial anod-catod, sînt dirijați spre catod (piesa de oțel) și se depun sub formă metalică pe suprafața acestuia.

Au loc următoarele reacții electrochimice :


Anod : $Zn^0 \longrightarrow Zn^{2+} - 2e^-$


Catod: $Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn^0$

După terminarea electrodepunerii, se întrerupe curentul, se scoate piesa din baie, se spală cu apă curgătoare, se introduce pentru 20 - 30 secunde într-o soluție de pasivare , 2-3 % $HNO_3$, operație prin care se intensifică și luciul, se spală din nou cu apă rece, după care se usucă în etuvă la 60 - 70°C.

Succesiunea operațiilor se face după schema de lucru V.2.1.

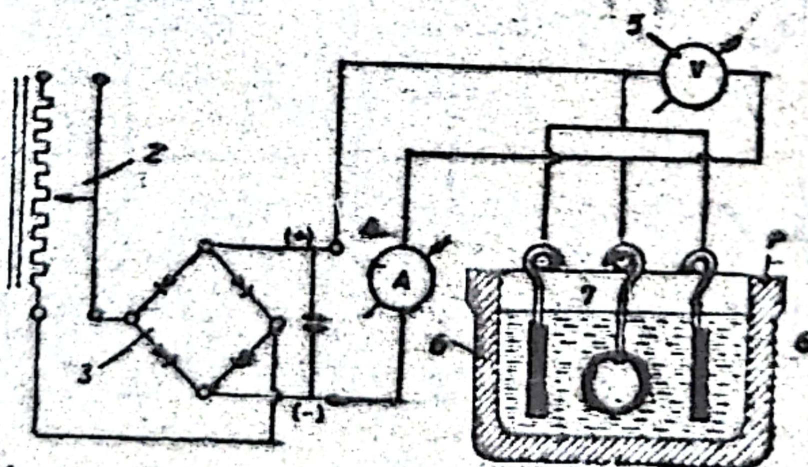



Fig. V.2.1. Instalația de zincare electrolitică.
1-celulă de zincare; 2-autotransformator; 3-redresor; 4-ampermetru; 5-voltmetru; 6-anozi de zinc; 7-catodul (piesa pentru zincat).

Controlul calității și prezentarea datelor experimentale

In laboratoarele de electrodepunere, reperele metalice zincate sînt supuse controlului de calitate în ceea ce privește aderența stratului de zinc, luciul acestuia, porozitatea, grosimea depunerii și rezistența la coroziune. Dintre aceste caracteristici, în cadrul lucrării practice, se va efectua numai determinarea grosimii depunerii de zinc. Dintre metodele posibile de a fi utilizate vom folosi o metodă distructivă a stratului depus, prin atac în picătură cu un reactiv specific, soluție de iod cu concentrația de 100 g iod/litru.

In acest scop, pe suprafața piesei se lasă să cadă o picătură de soluție de iod (folosind o baghetă ascuțită din sticlă) și se așteaptă un minut; se șterge restul soluției cu hîrtie de filtru și se adaugă o nouă picătură, tot pentru un minut. Se procedează astfel pînă cînd stratul de zinc a fost complet dizolvat și se observă clar luciul metalului supus zincării.

Grosimea stratului de zinc se determină cu ajutorul relației:

$$g = (N-1)K \quad , \quad \mu$$

unde: $g$ - grosimea stratului de zinc, în $\mu$ ($1\ \mu = 10^{-6}$m);

$N$ - numărul de picături folosite;

$K$ - factorul de penetrație, exprimat în $\mu$/min.

Factorul de penetrație depinde mult de temperatură. La 20°C, acest faczor are valoarea 1,24 $\mu$/min.

Datele experimentale obținute cît și mărimile ce urmează a fi calculate din ele se înscriu într-un tabel de forma :

| Nr. det. | $S_{anod}$ dm$^2$ | $S_{catod}$ dm$^2$ | $S_A/S_C$ | Intensit., A | Tensiunea, V | Densit. A/dm$^2$ | Timp. min. | Grosimea, $\mu$ | $m_p$, g | $m_t$, g | $\eta_c$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |

Masa de zinc depus practic ($m_p$) se calculează cu relația :

$$m_p = S_K \cdot g \cdot \rho_{Zn} \cdot 10^{-2} \quad , \quad g$$

în care: $S_K$ - aria catodului, dm$^2$;

$g$ - grosimea depunerii, $\mu$ ;

$\rho_{Zn}$ - densitatea zincului; 7,14 g/cm$^3$.

Masa teoretică de zinc ($m_t$) care ar fi trebuit să se depună în aceleași condiții, se determină conform legii lui Faraday ,

folosind relaţia :

$$m_t = K \cdot I \cdot t = (E_{Zn}/96500) \cdot I \cdot t \quad , \quad \text{grame}$$

unde: $E_{Zn}$ – echivalentul chimic al zincului; 65,38/2 = 32,69 g;
$E_{Zn}/96500$ – echivalentul electrochimic al zincului, g/c;
I – intensitatea curentului, în A;
t – timpul de depunere, în secunde.

Cunoscînd valorile cantităţilor de zinc depusepractic şi teoretic se poate calcula randamentul de curent ( $\eta_c$) cu care s-a lucrat :

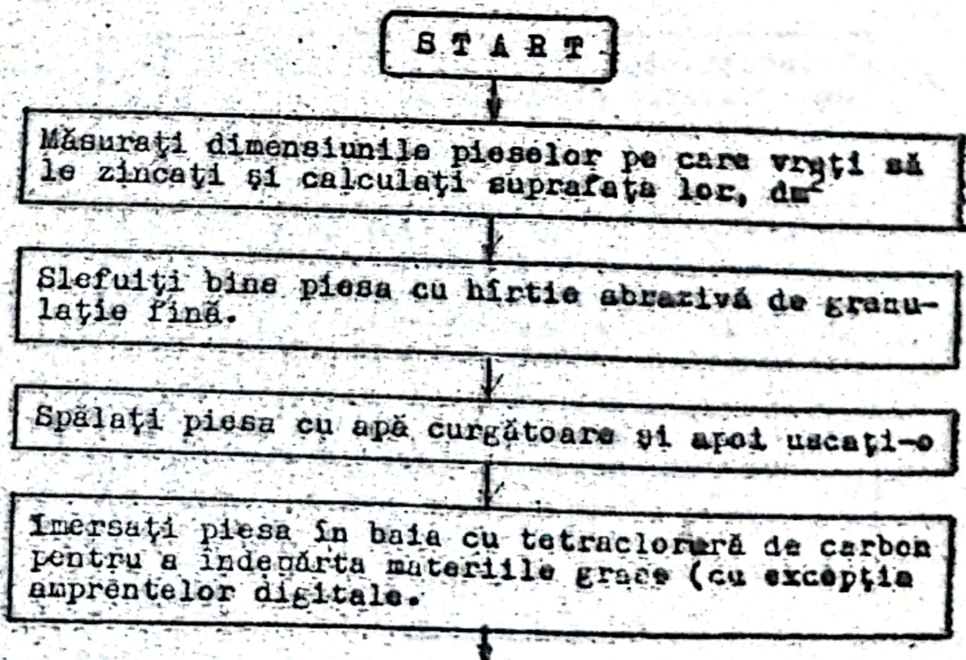
$$\eta_c = (m_p/m_t) \cdot 100 \ \%$$

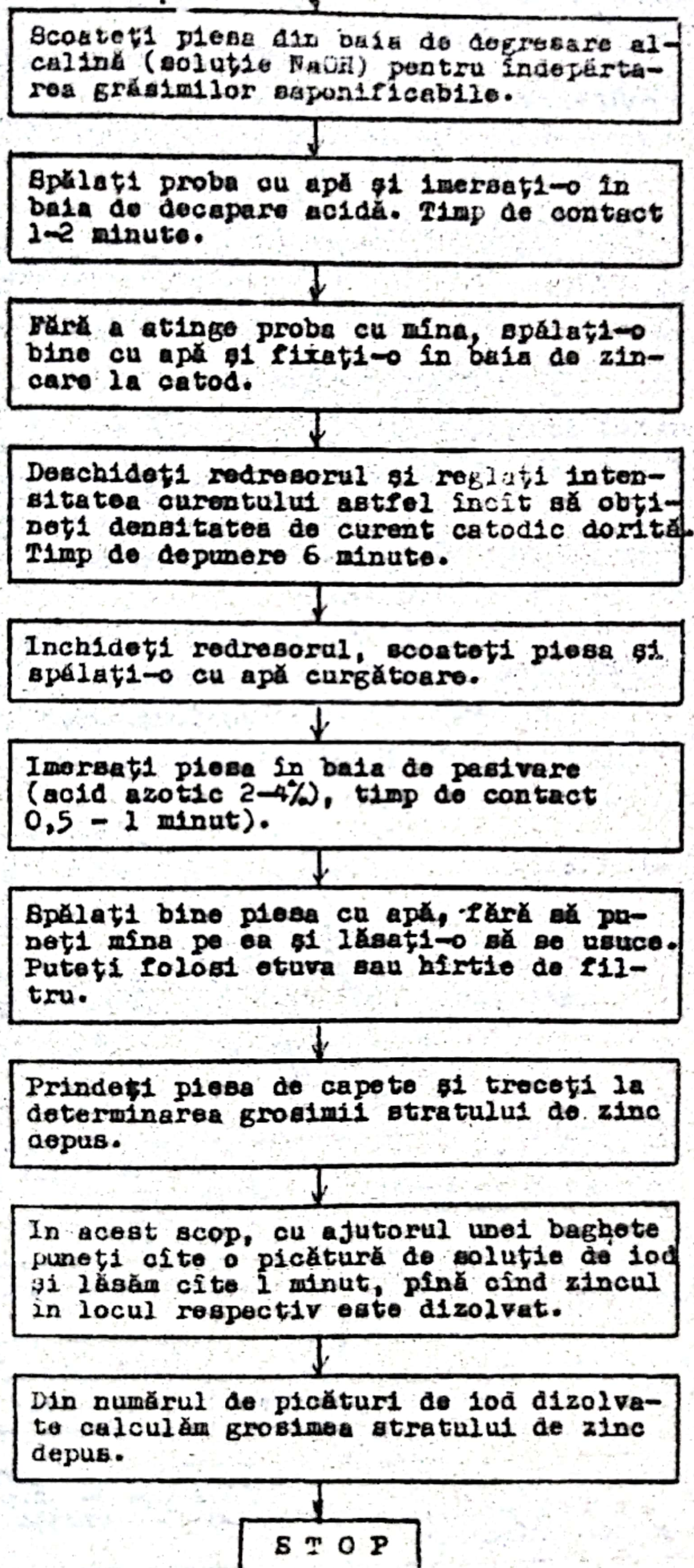
Randamentul de curent este un indicator foarte important privind eficienţa unei băi de electrodepunere, referitor la gradul de utilizare al curentului electric. Cu cît acesta are o valoare mai mare cu atît procesul de depunere este mai rentabil, mai avantajos din punct de vedere practic.

Folosind datele practice se vor construi pe hîrtie aritmetică sau milimetrică, două grafice: unul privind variaţia grosimii stratului de zinc depus în raport cu timpul şi altul privind variaţia randamentului de curent în raport cu densitatea de curent .

Schema V.2.1.

<u>Depunerea electrolitică a zincului</u>




Scoateţi piesa din baia de degresare alcalină (soluţie NaOH) pentru îndepărtarea grăsimilor saponificabile.
Spălaţi proba cu apă şi imersaţi-o în baia de decapare acidă. Timp de contact 1-2 minute.
Fără a atinge proba cu mîna, spălaţi-o bine cu apă şi fixaţi-o în baia de zincare la catod.
Deschideţi redresorul şi reglaţi intensitatea curentului astfel încît să obţineţi densitatea de curent catodic dorită. Timp de depunere 6 minute.
Inchideţi redresorul, scoateţi piesa şi spălaţi-o cu apă curgătoare.
Imersaţi piesa în baia de pasivare (acid azotic 2-4%), timp de contact 0,5 - 1 minut).
Spălaţi bine piesa cu apă, fără să puneţi mîna pe ea şi lăsaţi-o să se usuce. Puteţi folosi etuva sau hîrtie de filtru.
Prindeţi piesa de capete şi treceţi la determinarea grosimii stratului de zinc depus.
In acest scop, cu ajutorul unei baghete puneţi cîte o picătură de soluţie de iod şi lăsăm cîte 1 minut, pînă cînd zincul în locul respectiv este dizolvat.
Din numărul de picături de iod dizolvate calculăm grosimea stratului de zinc depus.
S T O P

<u>LUCRATI SI CALCULATI</u>

- Menținînd timpul de depunere de 6 minute, faceți 3 - 4 depuneri de zinc la diferite densități de curent;
- Folosind aceeași densitate de curent, variați timpul de depunere la 5, 6, 7, 8 minute;
- Calculați masele practice și teoretice de zinc;
- Calculați randamentul de curent;
- Completați cu date tabelul V.2.1.;
- Sub tabel dați un exemplu de calcul;
- Folosind datele obținute reprezentați grafic dependența dintre randamentul de curent și densitatea de curent.

Lucrarea V.3.

## DETERMINAREA VITEZEI DE COROZIUNE A METALELOR LA TEMPERATURI RIDICATE.

<u>Scopul lucrării</u>. Prin efectuarea lucrării se urmărește stabilirea legii de creștere a peliculei oxidice a cuprului și a fierului, în aer, la temperaturi ridicate, folosind o termobalanță specială, ce permite măsurarea variației masei probei în funcție de timp, în condiții izoterme.

<u>Principii teoretice</u>. Viteza coroziunii în gaze uscate depinde atît de proprietățile chimice ale metalului și gazului, cît și de proprietățile peliculei care se formează pe suprafața metalului. Referitor la peliculele oxidice, Pilling și Bedworth au arătat că în cazul în care, volumul oxidului este mai mare decît volumul metalului din care provine, acestea sînt continue. De altfel, o apreciere relativă a proprietăților protectoare a peliculei de oxid rezultate în urma coroziunii este posibilă cunoscînd valoarea acestui raport . Cum ,

$$V_{ox} = \frac{M_{ox}}{\rho_{ox}} \quad \text{și} \quad V_m = \frac{A_n}{\rho_m} \qquad (1)$$

rezultă că

$$\frac{V_{ox}}{V_m} = \frac{M_{ox}}{\rho_{ox}} \cdot \frac{\rho_m}{n \cdot A_n} \qquad (2)$$

în care: $M_{ox}$ - masa moleculară a oxidului;
$\rho_{ox}$ - densitatea oxidului;
$A$ - masa atomică a metalului;
$\rho_{Me}$ - densitatea metalului;
$n$ - coeficientul steechiometric al metalului

După valoarea acestui raport, metalele pot fi clasificate în trei grupe :

a. Metale care nu pot forma pelicule continue protectoare, adică au $V_{ox}/V_m < 1$ . Aceste metale se oxidează după o lege liniară:

$$y = k_1 \cdot t \qquad (3)$$

în care: $y$ - creşterea masei probei, $g/m^2$;
$k_1$ - viteza de coroziune, $g/m^2 \cdot h$ ;
$t$ - durata coroziunii, h.

Din această categorie fac parte metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase, precum şi Mo, V, Os, Ir etc.

b. Metale pe care se formează pelicule continue cu proprietăţi protectoare, la care, $V_{ox}/V_m > 1$. Oxidarea acestor metale se supune legii parabolice generale :

$$y^n = k_2 \cdot t \qquad (4)$$

unde: $n$ - exponent ce variază între 1 şi 3.

c. Metale care se oxidează mult mai lent decît ar corespunde legii parabolice de creştere a depozitului de oxid şi, la care , oxidarea este descrisă de o lege logaritmică :

$$y = k_3 \cdot \ln t \qquad (5)$$

In categoria acestor metale pot fi incluse Al, Cr, Zn etc. re formează pelicule continue impermeabile sub temperatura de 70°C.

Datele experimentale mai recente, permit acceptarea că, în majoritatea cazurilor au loc deplasări atomilor, ionilor sau a electronilor, prin peliculă, spre exterior şi mai rar, deplasarea oxidantului spre interior.

Viteza de difuziune a atomilor prin stratul de oxid, respectiv viteza de coroziune, este dată de relaţia :

$$\frac{dy}{dt} = - D \frac{1}{x} \frac{dC}{dx} e^{-b/T} \qquad (6)$$

în care : $y$ - cantitatea de substanţă care difuzează prin strat pe unitate de suprafaţă (1 $cm^2$);
$t$ - timpul;
$D$ - coeficientul de difuzie;

x - grosimea stratului;
dC/dx - gradientul de concentrație;
b - constantă;
T - temperatura absolută.

Aparatura și substanțe

- Balanță termogravimetrică;
- cronometru;
- proba din metalul de cercetat sub formă de plăcuțe sau cilindri.

Descrierea instalației. Pentru cercetarea coroziunii metalelor la temperaturi ridicate se folosește instalația prezentată în fig. V.3.1.

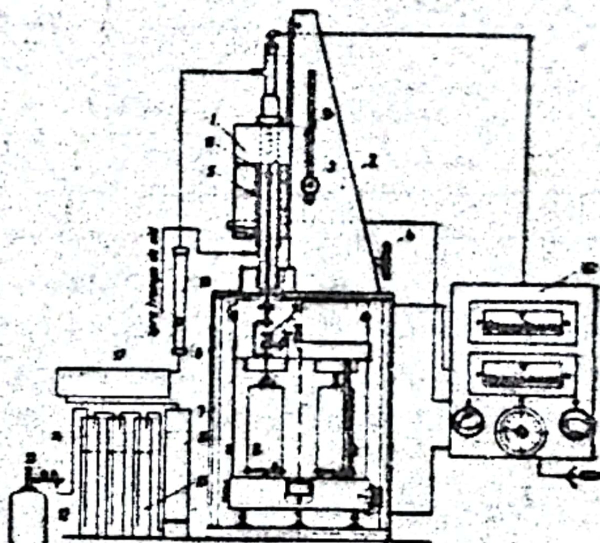


Fig.V.3.1. Schema instalației de cercetare a cineticii coroziunii în gaze a metalelor la temperaturi ridicate.

1-cuptor electric tubular; 2-carcasă; 3-buton de fixare; 4-rozetă de deplasare; 5-tijă suport; 6-reazemul tijei; 7-blocajul platanului; 8-contragreutate; 9-termocuplu Pt-Rh-Pt; 10-tablou electric; 11-creuzet de cuarț; 12-tub cu gaz coroziv; 13-reductor de presiune; 15,16 - uscătoare; 17-vas tampon; 18-rotametru.

Modul de lucru. Proba de cercetat, sub formă de plăcuță sau de cilindru, se curăță cu hîrtie de șmirghel și i se măsoară dimensiunile pentru calcularea suprafeței apoi se degresează cu solvent organic. Proba astfel preparată se fixează pe crestăturile diametral opuse ale creuzetului de cuarț 11 și i se determină masa inițială.

Se încălzește cuptorul electric 1, ridicat deasupra creuzetului pînă la temperatura de $500^{o}C$ și apoi se coboară peste probă astfel ca, proba să ocupe poziția de mijloc a cuptorului. Temperatura cuptorului se măsoară prin intermediul termocuplului 9 și milivoltmetrului din tabloul electric 10.

Pentru a menține o temperatură relativ constantă a cuptorului se folosește un autotransformator și un milivoltmetru termoreglabil, ambele montate în tabloul electric 10.

In timpul celor două ore cît durează experiența, proba este cîntărită după fiecare 15 minute. Această operație se reduce la citirea masei probei, întrucît ea este montată pe platanul unei balanțe electrice.

Rezultatele măsurătorilor și prelucrarea datelor se prezintă într-un tabel de forma :

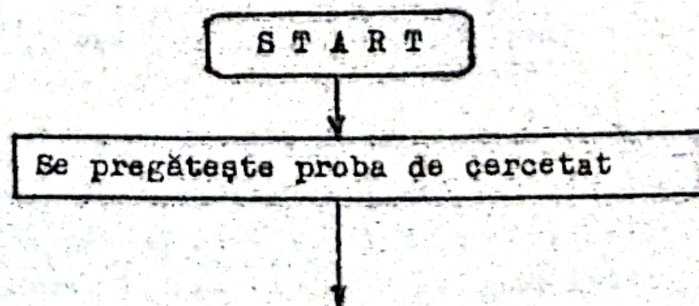
| Timpul de la începutul experienței, min. | Masa probei, g | Creșterea masei probei, $g/m^2$ | | Raportul $V_{ox}/V_{Me}$ |
|---|---|---|---|---|
| | | Experimental | Calculat | |
| | | | | |

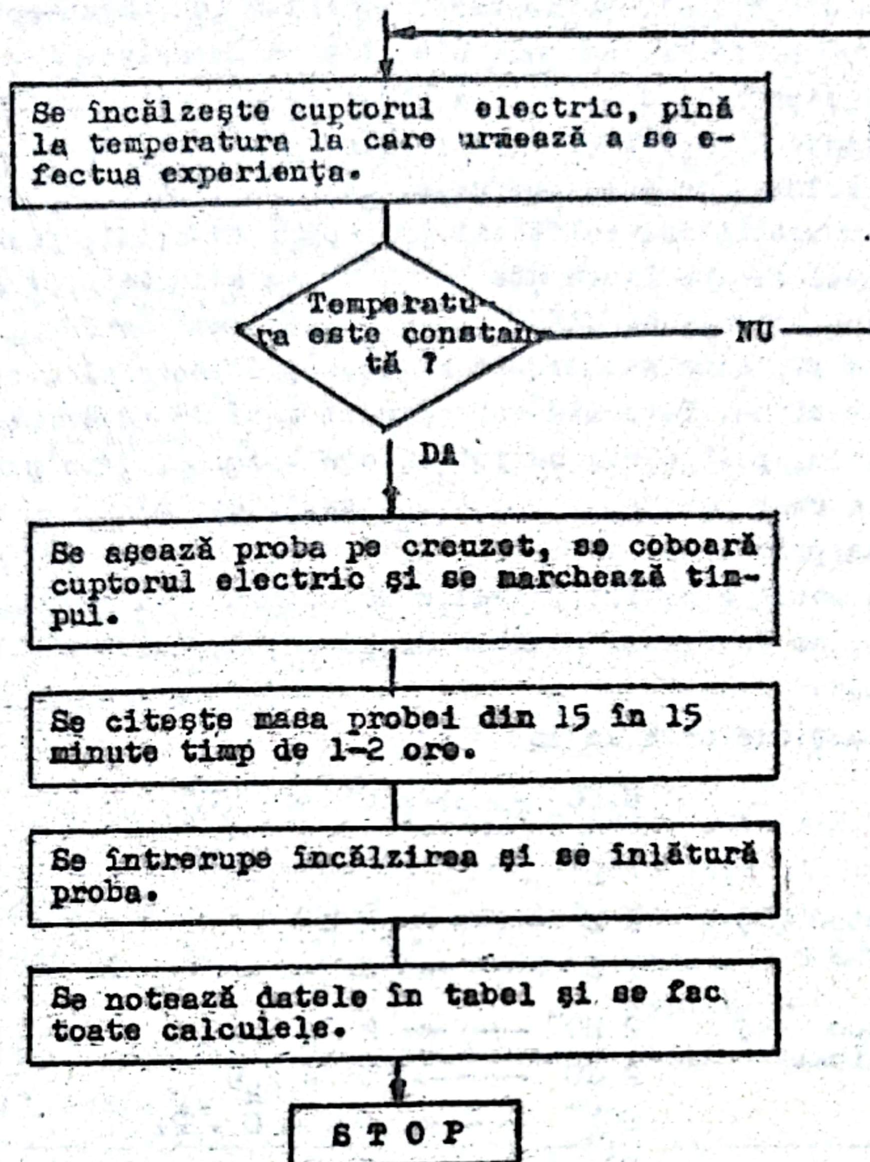
Pe baza datelor obținute se construiește graficul $y = f(t)$ și se deduce legea după care a avut loc oxidarea metalului. Folosind formula dedusă se recalculează creșterea masică a probei, y , pentru trei intervale de timp și se compară cu rezultatele experimentale.

In scopul obținerii unor rezultate reproductibile, se recomandă efectuarea lucrării cu respectarea succesiunii operațiilor din schema V.3.1.

Schema V.3.1.

Cercetarea cineticii coroziunii metalelor la temperaturi ridicate






Lucrarea V.4.

PROTECTIA ALUMINIULUI IMPOTRIVA COROZIUNII PRIN OXIDARE ANODICA.

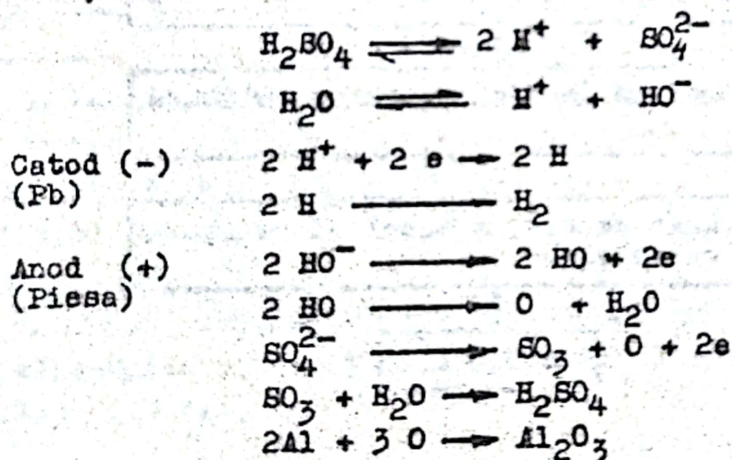
Scopul lucrării. Insuşirea de către studenţi a tehnicii oxidării anodice, operaţie denumită şi eloxare, pentru protecţie anticorozivă şi pentru efecte estetice şi decorative. Testarea stabilităţii la coroziune a peliculelor obţinute.

Principii teoretice. In condiţii atmosferice obişnuite pe piesele de aluminiu se formează o peliculă de oxid cu grosimea cuprinsă între 0,005 şi 0,02 µ, care, datorită porozităţii şi rezistenţei mecanice scăzute conferă o rezistenţă mică la coroziune.

Pentru ridicarea rezistenței la coroziune, pelicula de oxid se îngroașă artificial, prin oxidare chimică sau electrochimică, pînă la 20 - 50 μ. Astfel de pelicule sînt termorezistente, stabile la acțiunea vaporilor de apă și a altor agenți de coroziune, dar au elasticitate limitată și higroscopicitate mare. Eloxarea se poate face în soluție de acid sulfuric, de acid cromic sau de acid oxalic. Pentru îmbunătățirea calității peliculei de oxizi, piesele eloxate se tratează cu apă fierbinte la 90°C, cu soluție apoasă de $K_2Cr_2O_7$ sau se impregnează cu diferite substanțe ca: parafină, lacuri de izolare etc., care micșorează higroscopicitatea și crește rezistența la coroziune. Datorită capacității mari de adsorbție a oxidului de aluminiu, peliculele se pot colora chimic , prin precipitarea în pori a unor compuși chimici colorați, obținîndu-se efecte decorative surprinzătoare.

In cazul eloxării pieselor de aluminiu în soluții de acid sulfuric, se folosește plumbul drept catod, iar piesa de eloxat drept anod.

Reacțiile care au loc sînt :



$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2\ H^+ + SO_4^{2-}$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + HO^-$$

Catod (-) (Pb)

$$2\ H^+ + 2\ e \longrightarrow 2\ H$$
$$2\ H \longrightarrow H_2$$

Anod (+) (Piesa)

$$2\ HO^- \longrightarrow 2\ HO + 2e$$
$$2\ HO \longrightarrow O + H_2O$$
$$SO_4^{2-} \longrightarrow SO_3 + O + 2e$$
$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$
$$2Al + 3\ O \longrightarrow Al_2O_3$$

<u>Aparatură și reactivi</u> :

- instalație de eloxare conform fig. V.4.1.
- probe de aluminiu sub formă de plăci sau cilindri;
- electrolit ( 20% $H_2SO_4$);
- soluție de decapare: 8-12 g NaOH/l ; 40-50 g $Na_3PO_4$/l și 25-30 g $Na_2SO_4$/l ;
- soluție test pentru aprecierea rezistenței la coroziune : 3 g $K_2Cr_2O_7$ în 25 ml soluție de HCl cu $\rho = 1,16\ g/cm^3$ și 75 ml apă;
- soluții de coloranți anorganici pentru colorarea peliculelor de $Al_2O_3$ , conform tabelului V.4.1.

Descrierea instalației. Instalația de eloxare a aluminiului este reprezentată în fig. V. 4.1.

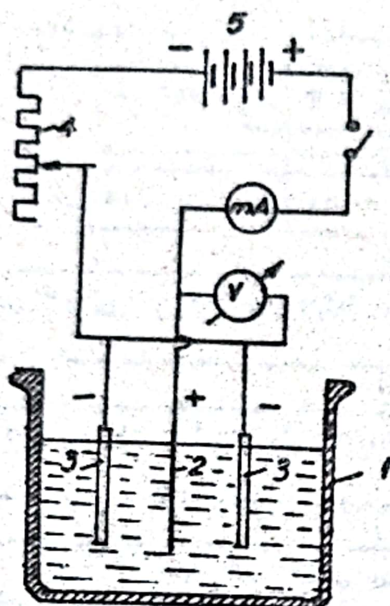



Fig. V.4.1. Schema instalației de eloxare a aluminiului. 1-electrolizor; 2-anod de aluminiu; 3-catozi de Pb; 4-reostat; 5-sursă de curent.

Pentru colorarea peliculei de oxid, piesele eloxate electrochimic se introduc succesiv în soluția A a unei sări și în soluția B pentru spălare, cîte 2-4 minute. Perechile de soluții A și B se aleg în funcție de culoarea dorită, conform tabelului V.4.1.

Tabelul V.4.1.

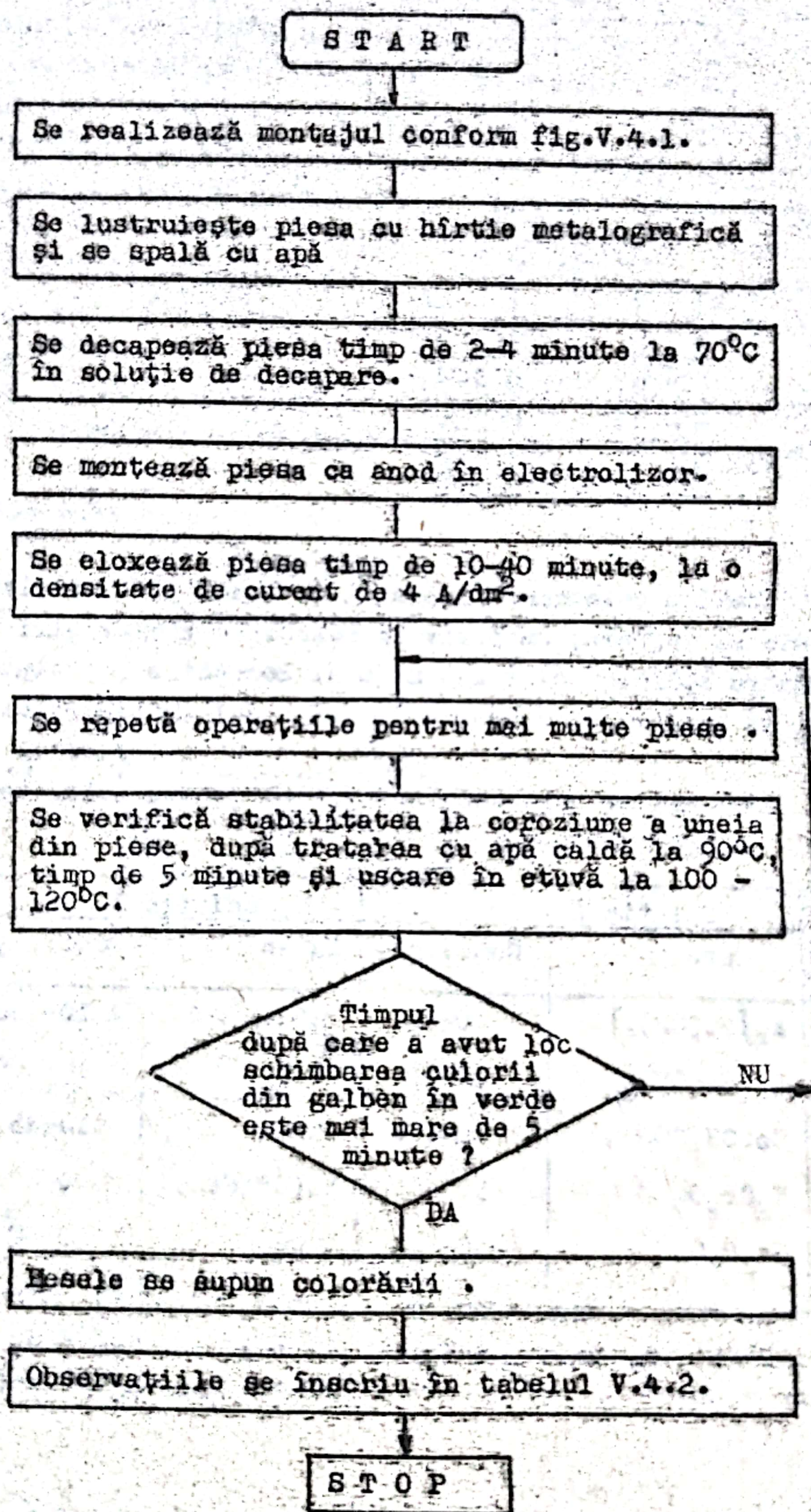
Soluții de coloranți anorganici pentru colorarea peliculelor de $Al_2O_3$.

| Nr. crt. | Soluția A | | Soluția B | | Culoarea |
|---|---|---|---|---|---|
| | Sarea | Conc., g/l | Sarea | Conc., g/l | |
| 1. | $K_4[Fe(CN)_6]$ | 10-50 | $FeCl_3$ | 10-100 | albastru |
| 2. | $K_4[Fe(CN)_6]$ | 10-50 | $CuSO_4$ | 10-100 | brun |
| 3. | $Co(CH_3COO)_2$ | 50-100 | $KMnO_4$ | 12-25 | negru |
| 4. | $K_2Cr_2O_7$ | 50-100 | $Pb(CH_2COO)_2$ | 100-200 | galben |
| 5. | $Na_2S_2O_3$ | 10-50 | $KMnO_4$ | 10-50 | galben auriu |

Modul de lucru. Lucrarea se efectuează prin realizarea operațiilor a căror succesiune este prezentată în schema V.4.1.

Schema V.4.1.

Eloxarea aluminiului



Tabelul V.4.2.

Date referitoare la eloxarea aluminiului

| Nr. crt. | Piesa | Durata eloxării, min. | Stabilitatea la coroziune, min. | Culoarea | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Soluțiile | Nuanța |
| 1. | | | | | |
| 2. | | | | | |
| 3. | | | | | |

## V.5. Probleme rezolvate și nerezolvate

1. Să se calculeze echivalentul electrochimic (K) al cuprului.

Rezolvare: Avem nevoie de masa atomică a cuprului. $A_{Cu} = 64$.
Aplicînd legile electrolizei putem scrie :
96500 C (1F) . . . . . . . . . . 1 echiv.g Cu (64/2 g)
1 C . . . . . . . . . . K

$$K = \frac{echiv.g.Cu}{F} , \quad 0,3316 \cdot 10^{-3} \text{ g/C} .$$

2. Se dizolvă 0,48 g alamă (aliaj Cu-Zn) și se electrolizează soluția obținută. Pentru separarea cuprului se consumă 482,5 C .
Se cere : a - compoziția procentuală a aliajului;
b - cantitatea de electricitate Q consumată la separarea zincului .

Rezolvare:
a) 1 F (96500 C) . . . . . . . . 1 echiv.g Cu (64/2 g)
482,5 C . . . . . . . . x

x = 0,32 g Cu

Cantitatea de zinc din probă fiind: 0,4 - 0,32 = 0,16 g

$$\% \text{ Cu} = \frac{0,32}{0,48} \cdot 100 = 66,66\%$$

$$\% \text{ Zn} = \frac{0,16}{0,48} \cdot 100 = 33,33\%$$

sau % Zn = 100 - %Cu = 33,33%.

b) 1 echiv.g Zn (65/2 g) . . . . . . . . . 1 F (96500 C)
0,16 g Zn . . . . . . . . . x

x = 475 C .

3. Se electrolizează , la volum constant, 5 l $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ n/5, pînă cînd normalitatea scade la n/25, sub un curent de 10 A. Se cere: a) masa de cupru depus;
b) timpul de electroliză.

Rezolvare:

a) $M_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = 250$

Cantitatea sulfat cupru din 5 litri soluție n/5 :

$$\frac{250}{2} \cdot \frac{n}{5} \cdot 5 = 125 \text{ g } CuSO_4 \cdot 5H_2O.$$

Cantitatea sulfat cupru din 5 litri soluție n/25 :

$$\frac{250}{2} \cdot \frac{n}{25} \cdot 5 = 25 \text{ g } CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

125 - 25 = 100 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ care conține

$$\frac{100 \cdot 64}{250} = 25{,}6 \text{ g Cu depus}$$

b) 1 echiv.g Cu (64/2 g) . . . . . . . 1 F (26,8 A.h)
25,6 g Cu . . . . . . . x

x = 21,4 A.h

$Q = I.t \qquad t = Q/I = 21{,}4/10 = 2{,}14$ h.

4. Să se calculeze volumul de gaz degajat la catod și anod, dacă se supune electrolizei apă acidulată cu acid sulfuric, la un curent de 10 A, timp de o oră la temperatura de 27°C și presiunea 97,0 $KN/m^2$.

Rezolvare: La trecerea unui Faraday prin soluția respectivă se degajă la catod 1/2 moli $H_2$ și la anod 1/4 moli $O_2$, deci în total 3/4 moli gaz amestec .

$$\frac{3600 \cdot 10}{96500} = 0{,}373 \text{ numărul de Faraday care trec prin soluție.}$$

$$\frac{3}{4} \cdot 0{,}373 = 0{,}28 \text{ mol (amestec } O_2 + H_2)$$

Volumul la 97 $KN/m^2$ și 27°C este :

$$V = \frac{0{,}28 \cdot 8{,}34300}{97000} = 7{,}2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 7{,}2 \text{ litri}$$

Probleme nerezolvate

1. Să se calculeze timpul cît trebuie să treacă un curent de 10 A printr-un electrolizor cu soluție acidă pentru a umple cu hidrogen un balon de 1 $m^3$ sub presiunea de 1000 mm Hg la temperatura de $27^oC$.

R: 286 ore

2. Pentru depunerea unui strat de argint pe cupru metalic este necesară o cantitate de 2,5 g argint. Folosind la electroliză un anod de argint cufundat într-o baie de argintare, iar la catod obiectul de cupru ce trebuie argintat timp de 10 minute, se cere :

a) Să se scrie reacțiile ce se petrec la electrozi;

b) Care sînt reacțiile care se petrec pe un anod inert și pe catod în timpul electrolizei ?

c) Dacă în acest timp se folosește un curent de 4,5 A, care este randamentul de curent ? R.: c) 82,5%

3. Care este cantitatea de NaOH care rezultă la electroliza unei soluții de NaCl cu catod de mercur, supusă unui curent de 7A timp de 15 minute. Randamentul de curent al electrolizei fiind de 80 % .

R: 2,088 g NaOH

4. O probă de oțel feros, cu suprafață de 35 $cm^2$ și o masă de 26,24 g se introduce într-o soluție de acid sulfuric. După 120 minute masa probei scade la 25,88 g. Să se calculeze viteza de coroziune în $g/m^2.h$.

R: 51 $g/m^2.h$

5. La imersia unei bucăți de fier într-o soluție de HCl, s-a constatat că după 10 minute, s-au degajat 20 $cm^3$ $H_2$, măsurați în condiții normale. Suprafața piesei fiind de 0,008 $m^2$, să se calculeze viteza de coroziune.

R: 38,46 $g/m^2.h$

# Capitolul VI

# COMPUSI MACROMOLECULARI

După cum indică însăşi denumirea lor, compuşii macromoleculari sau polimerii sînt alcătuiţi din molecule uriaşe, denumite macromolecule. Termenul de polimer provine de la cuvintele greceşti poli (mult) şi meros (parte). Moleculele acestor substanţe sînt formate din sute sau mii de unităţi structurale identice, numite meri. Aceştia sînt grupări de atomi bi- sau polivalente, unite prin legături covalente. Natura merilor diferenţiază tipurile de polimeri.

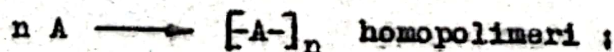
Numărul merilor dintr-o macromoleculă se exprimă prin gradul de polimerizare (n) care se determină prin relaţia :

$$n = M/m ,$$

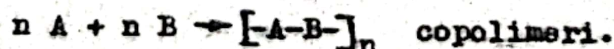
în care: M este masa moleculară a polimerului;
m - masa unităţii structurale.

Seria de molecule stabile, în care termenii diferă doar prin gradul de polimerizare, poartă numele de serie polimer omologă. Primul termen din serie se numeşte monomer, următorii termeni se numesc oligomeri, numele de polimer fiind rezervat pentru termenii superiori cu caracter macromolecular. Creşterea gradului de polimerizare duce, într-un anumit domeniu al dimensiunilor moleculare, la un salt calitativ, la apariţia unor proprietăţi deosebite, necunoscute la substanţele cu molecule mici. De obicei, acest salt calitativ care marchează trecerea în domeniul macromolecular apare la mase moleculare de cca $10^3 - 10^4$ u.a.m., zona limită fiind în funcţie de natura merului.

In alcătuirea compuşilor macromoleculari pot intra meri ai aceluiaşi monomer (A), în acest caz obţinîndu-se homopolimeri sau pot intra meri ai unor monomeri diferiţi (A şi B), în care caz se obţin copolimeri :



$$n\ A \longrightarrow [-A-]_n \quad \text{homopolimeri ;}$$



$$n\ A + n\ B \longrightarrow [-A-B-]_n \quad \text{copolimeri.}$$

Polimerii şi copolimerii obţinuţi pot avea structuri macromoleculare liniare (filiforme), ramificate şi reticulate (tridimensionale), fig. VI.1. Macromoleculele liniare au forma unui lanţ lung, lungimea lor depăşind cu mult mărimea secţiunii transversale. Macromoleculele ramificate conţin pe catena polimeră lanţuri laterale, iar macromoleculele reticulate sînt formate din catene liniare unite prin punţi transversale scurte .

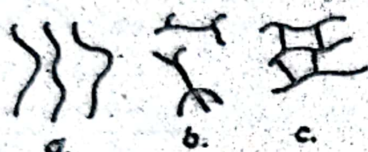



Fig.VI.1. Macromoleculele :
a - liniare;
b - ramificate;
c - reticulate.

La sinteza unui polimer rezultă un amestec de macromolecule de aceeaşi natură, dar care se deosebesc prin mărimea catenei, deci prin gradul de polimerizare. Din această cauză masa moleculară şi gradul de polimerizare ale unui compus macromolecular reprezintă valori medii, în practică folosindu-se noţiunile de masă moleculară medie şi grad de polimerizare mediu.

In funcţie de structura compuşilor macromoleculari, starea fizică a acestora poate fi amorfă şi cristalină.

Polimerii cu structură amorfă, în funcţie de temperatură, se pot afla în trei stări fizice : stare sticloasă (vitroasă), stare înalt elastică şi stare fluid viscoasă. Trecerea de la o astfel de stare fizică la alta (transformare de ordinul II) se produce într-un interval de temperatură şi nu la o temperatură fixă, aşa cum se produce transformarea stărilor de agregare (transformare de ordinul I). Trecerea polimerului din stare vitroasă în stare înalt elastică are loc într-un interval de temperatură care se numeşte temperatură de vitrifiere ($T_v$), iar cel în care se produce trecerea polimerului din stare înalt elastică în stare fluidă viscoasă se produce într-un interval de temperatură care poartă denumirea de temperatură de curgere ($T_{cu}$). Trecerea polimerilor dintr-o stare fizică în alta este însoţită de o variaţie lentă a volumului acestora, fig. VI.2.

Starea cristalină a polimerilor prezintă anumite particularităţi. Există polimeri care sînt cristalizaţi parţial, domeniile cristaline, denumite cristalite, coexistînd cu domeniile amorfe. În condiţii speciale de cristalizare s-au obţinut însă şi

monocristale de polimeri. Polimerii cristalini se topesc peste o anumită temperatură. Trecerea din stare cristalină în starea fluid viscoasă se face într-un interval îngust de temperatură denumit temperatură de topire ($T_t$) şi este însoţită de o variaţie bruscă a volumului, fig. VI.3.

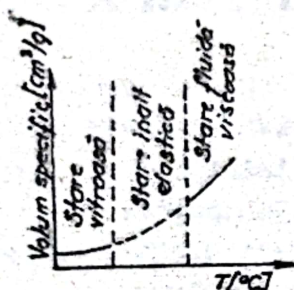



Fig.VI.2. Variaţia volumului cu temperatura în cazul polimerilor amorfi.

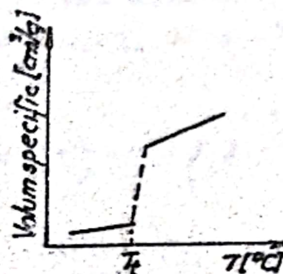



Fig. VI.3. Variaţia cu temperatura a volumului în cazul unui polimer cristalin.

Polimerii caracterizaţi printr-o succesiune regulată a unităţilor structurale în lanţuri polimere, denumiţi polimeri stereoregulaţi, au o mare capacitate de cristalizare. Gradul de cristalizare poate fi mărit dacă polimerii se supun unor forţe externe care să determine în polimerii respectivi orientări şi restructurări moleculare. Un procedeu frecvent pentru creşterea gradului de cristalizare constă în încălzirea polimerului, urmată de întinderea şi răcirea bruscă a acestuia. Polimerul dobîndeşte, în urma acestui tratament, calităţi termo-mecanice mai bune, iar cristalele formate se topesc la temperaturi mai mari decît cristalele aceloraşi polimeri care sînt încălziţi şi răciţi fără a mai fi tensionaţi mecanic.

Pentru sistematizarea compuşilor macromoleculari se folosesc mai multe criterii dintre care însă, nici unul nu a fost acceptat ca bază a unui sistem internaţional de clasificare. După proprietăţi şi utilizări ei pot fi grupaţi în: fire şi fibre chimice, mase plastice şi cauciucuri.

Structurile moleculare diferite ale polimerilor şi gama largă de compozite polimerice (amestecuri ale polimerilor cu diferite ingrediente) conferă acestora proprietăţi dintre cele mai variate.

Datorită proprietăţilor specifice ale polimerilor sfera de aplicaţii ale acestora în industria construcţiilor de maşini, în industria mijloacelor aerospaţiale, în agricultură, în industria bunurilor de consum, este în continuă creştere. In aceste aplicaţii produsele de polimeri înlocuiesc unele materiale tradiţionale sau preiau o parte din principalele utilizări ale acestora (înlocuitori ai metalelor, lemnului, plutei, ai textilelor etc.).

Pentru utilizarea în tehnică a compozitelor polimerice, acestea trebuie să fie prelucrate sau să îndeplinească anumite proprietăţi. In capitolul de faţă, vom prezenta :

- determinarea rezistenţei maselor plastice la acţiunea agenţilor chimici;
- metalizarea maselor plastice;
- determinarea gradului de gonflare a cauciucului.

Lucrarea VI.1.

## Determinarea rezistenţei maselor plastice la acţiunea agenţilor chimici

In scopul cunoaşterii comportării în exploatare a produselor din mase plastice, ce vin în contact cu diferite substanţe chimice, se recurge la determinarea rezistenţei lor faţă de unii agenţi chimici uzuali şi faţă de apă. Testarea constă în imersarea probelor de masă şi de dimensiuni cunoscute , în diferiţi agenţi chimici lichizi sau în apă, o anumită perioadă de timp, urmată de măsurarea fie a variaţiei masei, fie de variaţia dimensiunilor acestora. Metoda se aplică tuturor produselor din materiale plastice obţinute prin operaţia de formare, extrudere, turnare, laminare etc., produselor flexibile şi rigide, plăcilor, ţevilor şi barelor a căror grosime nu este mai mică de 0,1 mm. Această metodă se recomandă în special pentru determinarea pierderilor de plastifianţi şi a altor componenţi extractabili din materiale plastice, cînd acestea sînt imersate în produse chimice.

Pentru a obţine informaţii asupra comportării anumitor tipuri de materiale plastice faţă de diferite grupe de agenţi chimici se recomandă testarea acestora în următorii reactivi chimici uzuali, tab. VI.1.

Probele din materialele de testat au forme diferite, funcţie de operaţia de prelucrare a acestora. Astfel, în cazul materialelor de formare, acestea au formă de disc, cu diametrul 50 ± .1 mm, din

materialele de extrudere, cu forma de disc cu diametrul de 50 ± 1 mm şi grosimea de 3± 0,2 mm, din foi în formă de pătrat cu latura de 50 ± 1 mm şi grosimea egală cu a foii, din bare cu lungimea de 50 ± 1 mm, din ţevi cu lungimea de 50 ± 1 mm. Materialul folosit la confecţionarea probelor poate fi: polistiren, polietilenă, celofan etc.

Tabelul VI.1.

Agenţii chimici uzuali folosiţi la cercetarea rezistenţei chimice a materialelor plastice.

| Agentul chimic | Conc., % | Agentul chimic | Conc., % |
|---|---|---|---|
| Acid sulfuric | 3 | Acetat de etil | 10 |
| Acid sulfuric | 30 | Alcool etilic | 50 |
| Acid clorhidric | 10 | Alcool etilic | 96 |
| Acid clorhidric | 32 | Dicloretilenă | 100 |
| Acid azotic | 10 | Tetraclorură de carbon | 100 |
| Acid azotic | 40 | | |
| Acid acetic glacial | 100 | Toluen | 100 |
| Acid lactic | 10 | Fenol | 5 |
| Hidroxid de Na | 1 | Petrol lampant | |
| Hidroxid de Na | 10 | Benzină de avion metilată | |
| Clorură de sodiu | 10 | Gazolină | |
| Acetonă | 100 | Ulei de transformator | |

Pentru a se compara rezultatele, trebuie să se utilizeze probe cu dimensiuni identice.

In cele ce urmează se vor descrie metodele de testare a rezistenţei unor materiale plastice faţă de ulei şi benzină, stabilitatea materialelor plastice faţă de acid clorhidric şi hidroxid de sodiu, precum şi absorbţia de apă.

A. Rezistenţa materialelor plastice la ulei şi benzină

Rezistenţa la ulei şi benzină se determină ţinînd probele din material plastic, timp de 24 ore, în benzină şi ulei mineral. Se calculează rezistenţa faţă de ulei şi benzină, ţinînd cont de relaţia :

$$\Delta m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \; \% \qquad (1)$$

unde: $\Delta m$ - schimbarea de masă după imersie ;

$m_2$ - masa probei după imersie;

$m_1$ - masa probei înainte de imersie.

B. Stabilitatea materialelor plastice față de HCl și NaOH.

Rezistența materialelor plastice la agenții chimici depinde și de concentrația și de temperatura agenților.

Aprecierea stabilității față de HCl și NaOH se face ținînd probele de material plastic, un anumit interval de timp și la anumite temperaturi, în substanțele respective. Stabilitatea chimică se determină prin diferența dintre masa probei înainte și după tratare.

Stabilitatea chimică se calculează după relația (1).

Ca rezultat se ia media aritmetică a celor două determinări.

Rezultatul cu semnul plus indică o creștere a masei probei de material plastic, iar rezultatul cu semnul minus, o pierdere a masei epruvetei.

C. Absorbția de apă. Materialele plastice absorb apa și datorită îmbibării, își măresc volumul și greutatea. Absorbția de apă a materialelor plastice se determină ținînd o probă în apă distilată la o temperatură dată, o anumită perioadă de timp.

Absorbția de apă se determină pe baza aceleeași relații de mai sus (1).

Rezultatele obținute se înscriu în tabelele A, B și C.

Tabelul A. Rezistența la ulei și benzină.

| Nr. crt. | Material testat | Ulei | | | Benzină | | | Obs. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $m_1$ | $m_2$ | $\Delta m$, % | $m_1$ | $m_2$ | $\Delta m$,% | |
| | | | | | | | | |

Tabelul B. Stabilitatea la acțiunea acidului clorhidric și a hidroxidului de sodiu.

| Nr. crt. | Material testat | NaOH 10% | | | HCl 10 % | | | Obs. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $m_1$ | $m_2$ | $\Delta m$, % | $m_1$ | $m_2$ | $\Delta m$,% | |
| | | | | | | | | |

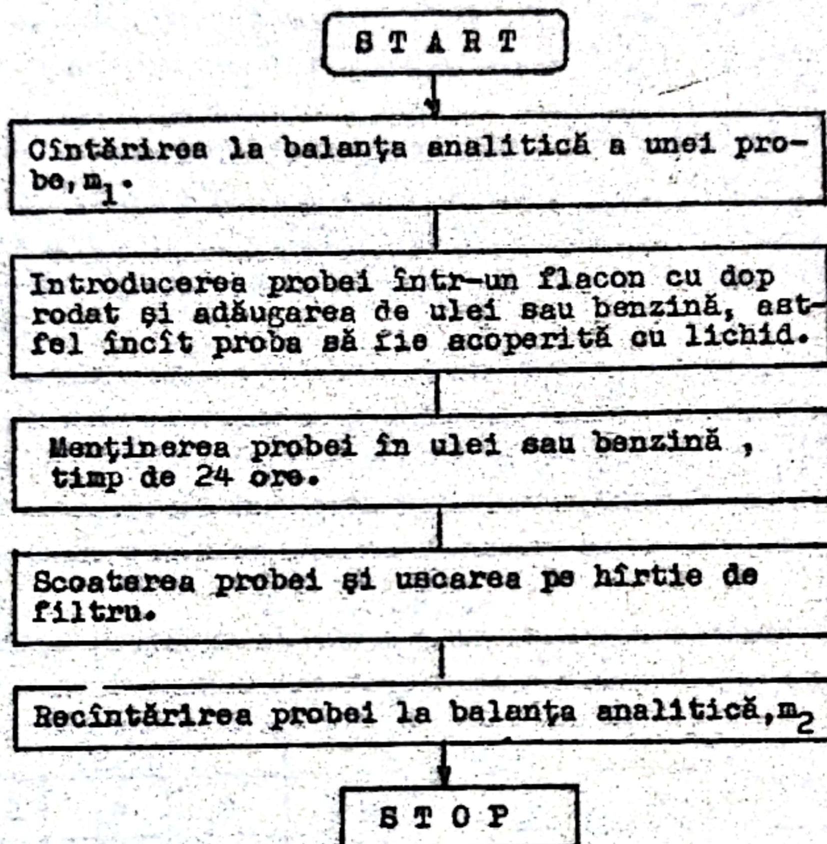
Tabelul C. Absorbția de apă

| Nr. crt. | Material testat | $m_1$ | $m_2$ | $\Delta m$, % | Obs. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | |

Modul de lucru cuprinde operațiile indicate în schemele VI.1. - VI.3 .

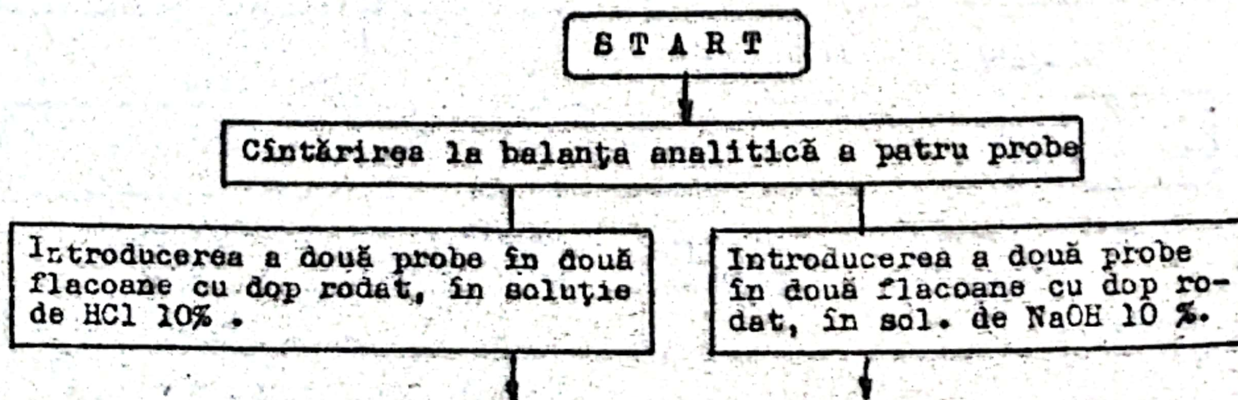
Schema VI.1.

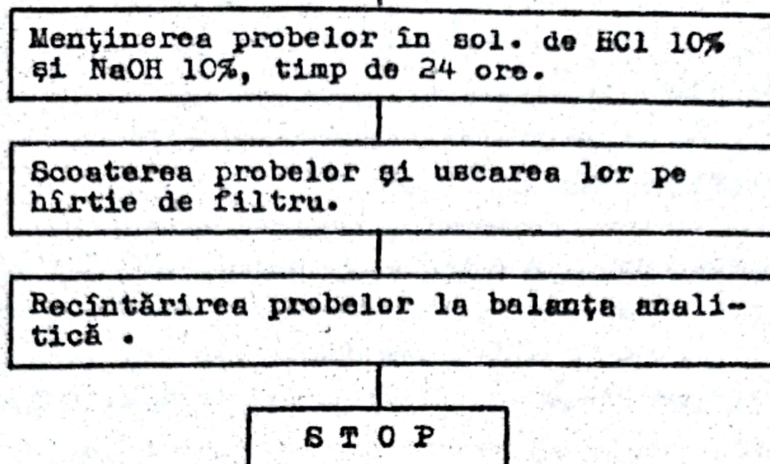
Determinarea rezistenței materialelor plastice la ulei și benzină.




Schema VI.2.

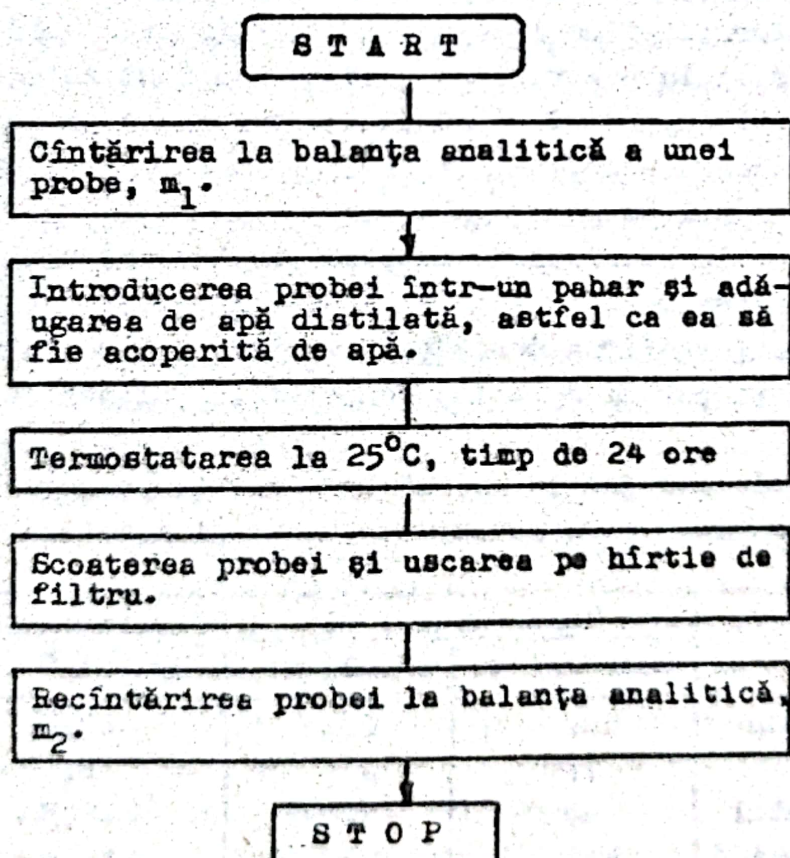
Determinarea stabilității materialelor plastice față de HCl și NaOH.






Schema VI.3.

Determinarea absorbţiei de apă



Lucrarea VI.2.

Metalizarea maselor plastice

Necesitatea reducerii consumului de metale în diferite domenii ale producţiei materiale a determinat înlocuirea acestora cu alte materiale cu proprietăţi asemănătoare în care scop au fost folosite într-o mare măsură compozitele polimerice denumite mase plastice.

Inlocuirea metalelor cu diferite mase plastice s-a lovit însă de un impediment, care la prima vedere părea fără însemnătate, aspectul diferit dintre cele două materiale. S-a constatat însă, în foarte scurtă vreme, că aspectul juca un rol la fel de însemnat ca şi materia primă însăşi şi astfel a apărut necesitatea unor "camuflaje" ale maselor plastice prin metalizare. Cercetările privind metalizarea maselor plastice începute între anii 1940 - 1941, după încetarea războiului înregistrînd o scădere, au fost reluate cu o intensitate sporită după 1960, cînd au început să se producă şi băi galvanice lucioase stabile, care au permis depunerea unor straturi lucioase de metal pe masele plastice.

In prezent prin metalizarea maselor plastice se urmăreşte să se realizeze: mărirea rezistenţei la deformare; obţinerea unui aspect corespunzător; sporirea durităţii şi mărirea domeniului de temperatură în care pot fi folosite compozitele polimerice respective.

In tabelul de mai jos se indică modificarea rezistenţei la temperatură a unor mase plastice nemetalizate şi metalizate.

| Materialul | Temperatura, $^oC$ | | Creşterea rezistenţei, % |
|---|---|---|---|
| | nemetalizat | metalizat | |
| fenol-formaldehidă | 127 | 254 | 88,5 |
| polistiren | 77 | 113 | 38,9 |
| metacrilat de metil | 67 | 122 | 61,3 |
| melamin formaldehidă | 132 | 210 | 51,8 |
| policlorură de vinil | 77 | 110 | 35 |

La nivelul actual tehnologic, procedeele de metalizare a maselor plastice se pot grupa în trei categorii distincte :

- metalizarea chimică şi electrochimică;
- metalizarea în vid;
- metalizarea prin pulverizare.

In cazul maselor plastice bune conducătoare de electricitate depunerea de metal pe suprafaţă acestora constituie un proces obişnuit galvanotehnic, întrucît conductibilizarea acestora se face chiar la prepararea şi fabricarea lor prin introducerea în compoziţie a unor substanţe bune conducătoare de electricitate.

Pentru masele plastice care nu sînt bune conducătoare de electricitate, în general tehnologia de metalizare a acestora implică următoarele grupe de operaţii tehnologice : :

1. asperizarea suprafeţei masei plastice (chimică sau mecanică);
2. Sensibilizarea suprafeţei materialului plastic;
3. activarea suprafeţei sensibilizate;
4. conductibilizarea suprafeţei materialului plastic, pe cale chimică, prin reducere sau depunere de lacuri conductibile precum şi prin depunerea unor metale în vid;
5. depunerea electrochimică propriu-zisă a metalului pe suprafaţa conductibilizată (nichelare, cromare, alămire, argintare, cuprare, cromare).

In lucrarea ce urmează să fie executată se vor aborda problemele practice privind metalizarea prin procedee chimice şi electrochimice a maselor plastice care nu prezintă conductibilitate electrică cum ar fi acrilonitril-butadien-stirenul (ABS).

<u>Nichelarea acrilonitril-butadien-stirenul (ABS)</u>

Neprezentînd conductibilitate electrică acrilonitril-butadien-stirenul (ABS) se metalizează prin metode chimice, urmate de depuneri pe cale electrochimică (galvanotehnica).

Instalaţia de laborator pentru metalizarea maselor plastice (fig.VI.4 ) este alcătuită din vase de reacţie, dintre care unul este prevăzut cu încălzire termostatată, precum şi din vase de spălare a pieselor, necesare după fiecare operaţie efectuată.

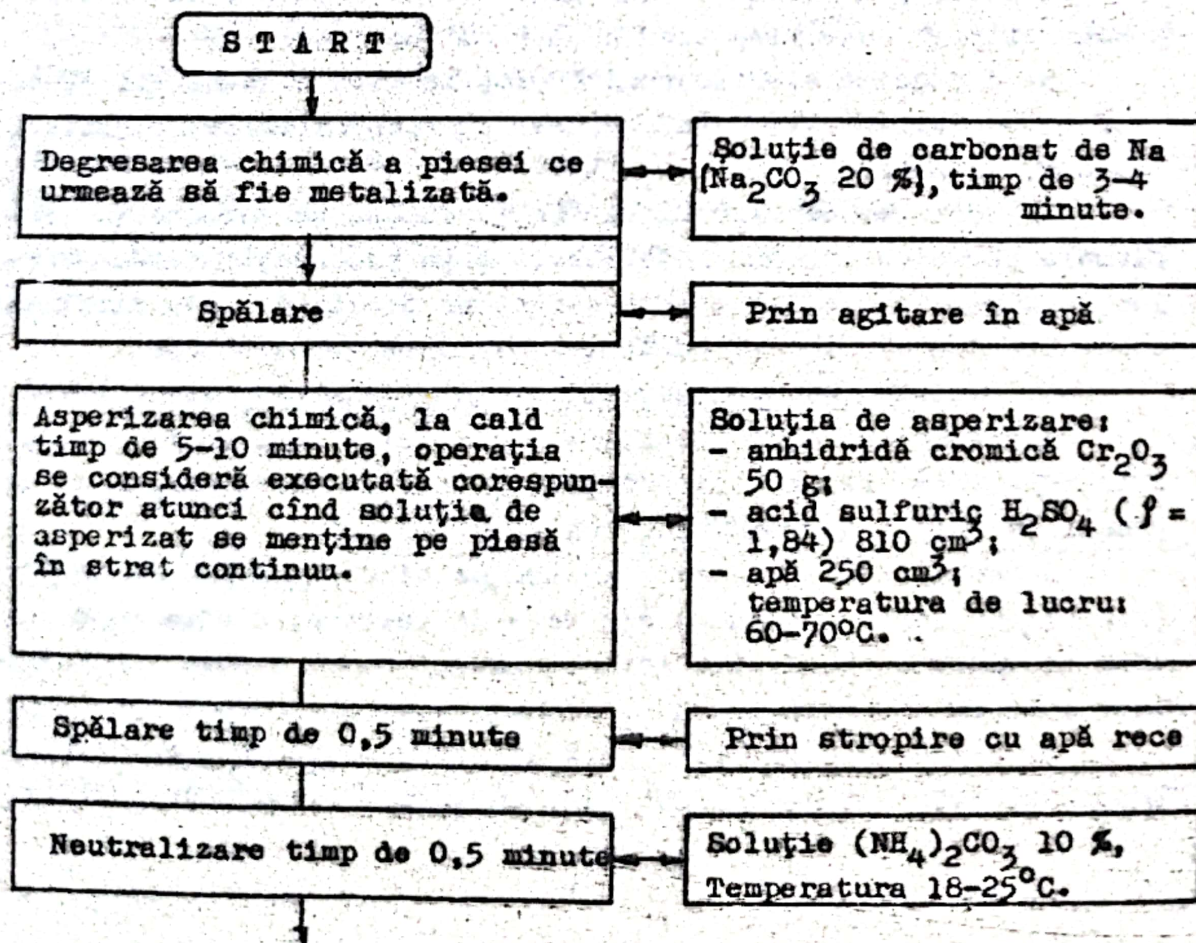
In cazul în care instalaţia nu este funcţionabilă operaţiile pentru metalizare pot fi executate în pahare cilindrice (Berzelius).

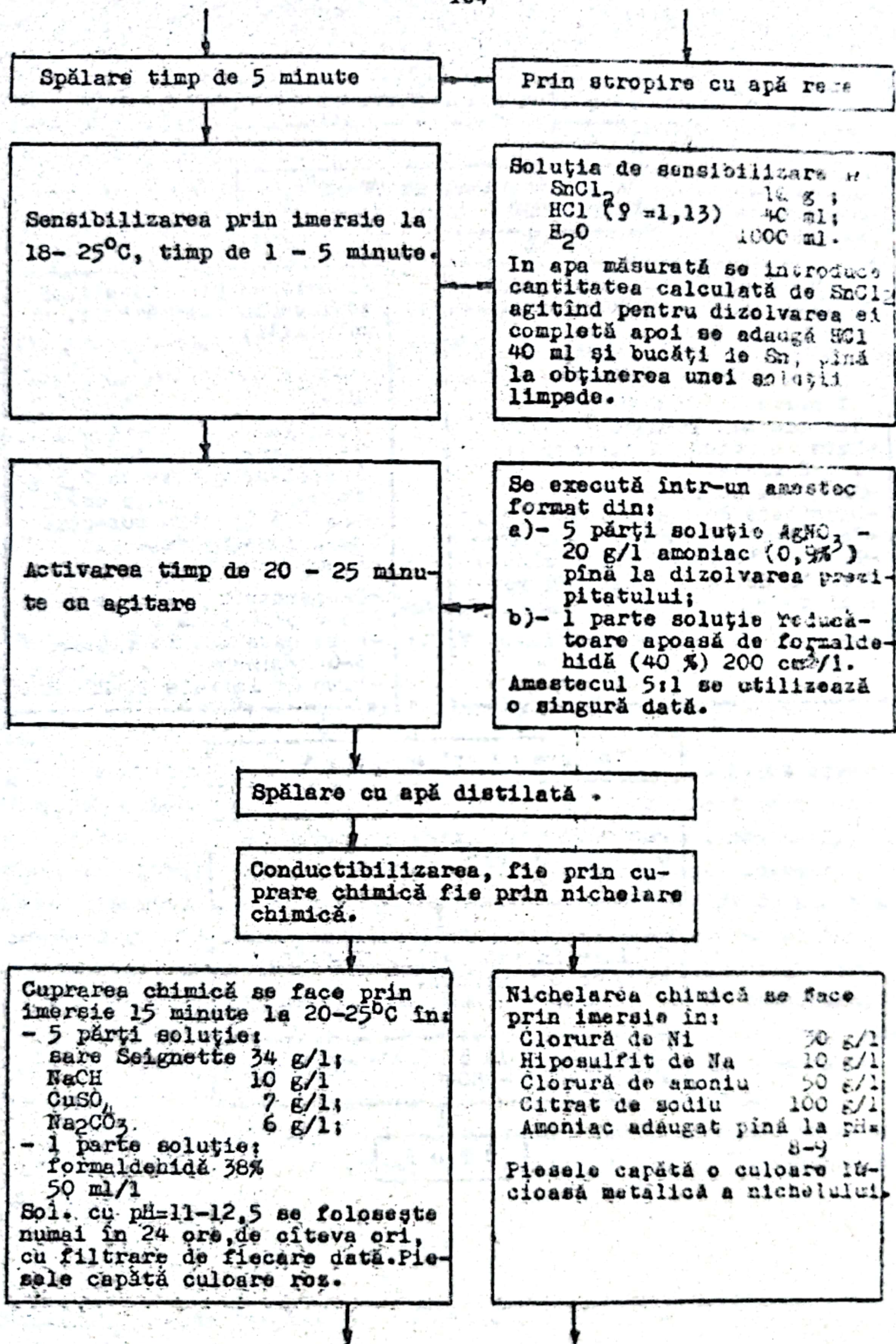



Fig.VI. 4. Instalaţie de laborator pentru metalizat mase plastice.

1-cuvă pentru asperizare; 2-cuve pentru sensibilizare, activare şi conductibilizare; 3-cuve de spălare; 4-comutator pentru încălzire; 5-becuri de semnalizare; 6-robinete pentru golire.

Modul de lucru. Pentru metalizarea acrilonitril-butadien-stirenului se vor efectua în laborator operaţiile conform schemei de mai jos.




Spălare timp de 5 minute
Prin stropire cu apă re…
Sensibilizarea prin imersie la 18- 25°C, timp de 1 - 5 minute.
Soluția de sensibilizare
$SnCl_2$ 10 g ;
HCl (ρ =1,13) 40 ml;
$H_2O$ 1000 ml.
In apa măsurată se introduce cantitatea calculată de $SnCl_2$ agitînd pentru dizolvarea ei completă apoi se adaugă HCl 40 ml şi bucăţi de Sn, pînă la obţinerea unei soluţii limpede.
Activarea timp de 20 - 25 minute cu agitare
Se execută într-un amestec format din:
a)- 5 părţi soluţie $AgNO_3$ - 20 g/l amoniac (0,9%) pînă la dizolvarea precipitatului;
b)- 1 parte soluţie reducătoare apoasă de formaldehidă (40 %) 200 $cm^3$/l.
Amestecul 5:1 se utilizează o singură dată.
Spălare cu apă distilată.
Conductibilizarea, fie prin cuprare chimică fie prin nichelare chimică.
Cuprarea chimică se face prin imersie 15 minute la 20-25°C în:
- 5 părţi soluţie:
sare Seignette 34 g/l;
NaOH 10 g/l
$CuSO_4$ 7 g/l;
$Na_2CO_3$ 6 g/l;
- 1 parte soluţie:
formaldehidă 38%
50 ml/l
Sol. cu pH=11-12,5 se foloseşte numai în 24 ore, de cîteva ori, cu filtrare de fiecare dată. Piesele capătă culoare roz.
Nichelarea chimică se face prin imersie in:
Clorură de Ni 30 g/l
Hiposulfit de Na 10 g/l
Clorură de amoniu 50 g/l
Citrat de sodiu 100 g/l
Amoniac adăugat pină la pH= 8-9
Piesele capătă o culoare lucioasă metalică a nichelului.

Spălare cu multă apă rece

↓

Uscare în etuvă la 70-80°C, timp de 10 - 15 minute.

↓

Cuprarea electrochimică acidă se face în celulă Hull, cu soluție :

| | |
|---|---|
| $CuSO_4$ | 250 g/l |
| $H_2SO_4$ conc. | 50 g/l |
| Tiouree | 0,01 g/l |

-Temperatura 18-25°C
-Bara catodică în mişcare cu v = 2 m/min.
-Anozi cu Cu electrolitic;
-Densitate de curent: 1-3 A/dm²
-Tensiunea: 2-2,5 V;
-Timp de imersie: 10-15 minute;
Piesele devin colorate în roz lucios.

Nichelarea electrochimică se face în celulă Hull, cu soluțiile:

| | |
|---|---|
| $NiSO_4$ | 300 g/l |
| $NiCl_2$ | 60 g/l |
| $HBO_3$ | 60 g/l |
| cumarină | 1 g/l |
| p-toluensulfonamidă | 2 g/l |
| lauril sulfat de Na | 0,5 g/l |
| formol | 0,5 cm³/l |

-pH= 3,5 (pentru corecție se foloseşte după caz $H_2SO_4$ sau $NiCO_3$ ).
-Temperatura 40-45°C;
-Dc = 3-10 A/dm²;
-Bara catodică în mişcare 5-6 m/minut.
-Timp de imersie 10-20 min.

↓

Spălare cu apă distilată

↓

Pasivare prin imersie timp de 0,5 minute într-o soluție de $HNO_3$ 2 % .

↓

Spălare în apă caldă, 50-60°C, timp de 0,5 minute.

↓

Uscare timp de 5-10 minute în etuvă la 70 - 80°C

↓

STOP

Rezultatele experimentale obţinute la metalizarea ABS şi unele aprecieri asupra calităţii stratului depus, vor fi prezentate într-un tabel, conform modelului :

| Proba | Operaţia efectuată | Calitatea stratului depus |
|---|---|---|
| | | |

Prelucrarea prin metalizare se poate aplica la: poliesteri, ABS, polistiren, polialchene, răşini epoxi, polimeri fluoruraţi, polietenă, poliamidă şi materiale celulozice.

Lucrarea VI.3.

Determinarea gradului de gonflare a cauciucului

Dizolvarea compuşilor macromoleculari este însoţită de fenomene caracteristice care nu apar în cazul formării soluţiilor obişnuite.

Ea are loc în două etape : gonflarea şi dizolvarea propriu-zisă.

La contactul unui compus macromolecular cu un solvent organic, moleculele mici ale acestuia pătrund în spaţiile libere dintre catenele polimere. Apare astfel o presiune care tinde să îndepărteze macromoleculele şi să micşoreze sau să anuleze forţele intermoleculare. Faza aceasta a procesului de dizolvare se numeşte gonflare şi este caracterizată printr-o creştere de volum şi în greutate a polimerului. În continuare, prin interacţiunea polimer-solvent sistemul eterogen poate trece în sistem omogen monofazic, adică soluţie reală. Faza de formare a unei soluţii adevărate, lipseşte la compuşii macromoleculari tridimensionali unde forţele intermoleculare sînt prea mari pentru a putea fi învinse .

Gradul de gonflare ( $\beta$ ) a unui compus macromolecular exprimă cantitatea de lichid, în grame, absorbită la o anumită temperatură de un gram de produs.

$$\beta = \frac{m_1 - m_o}{m_o}$$

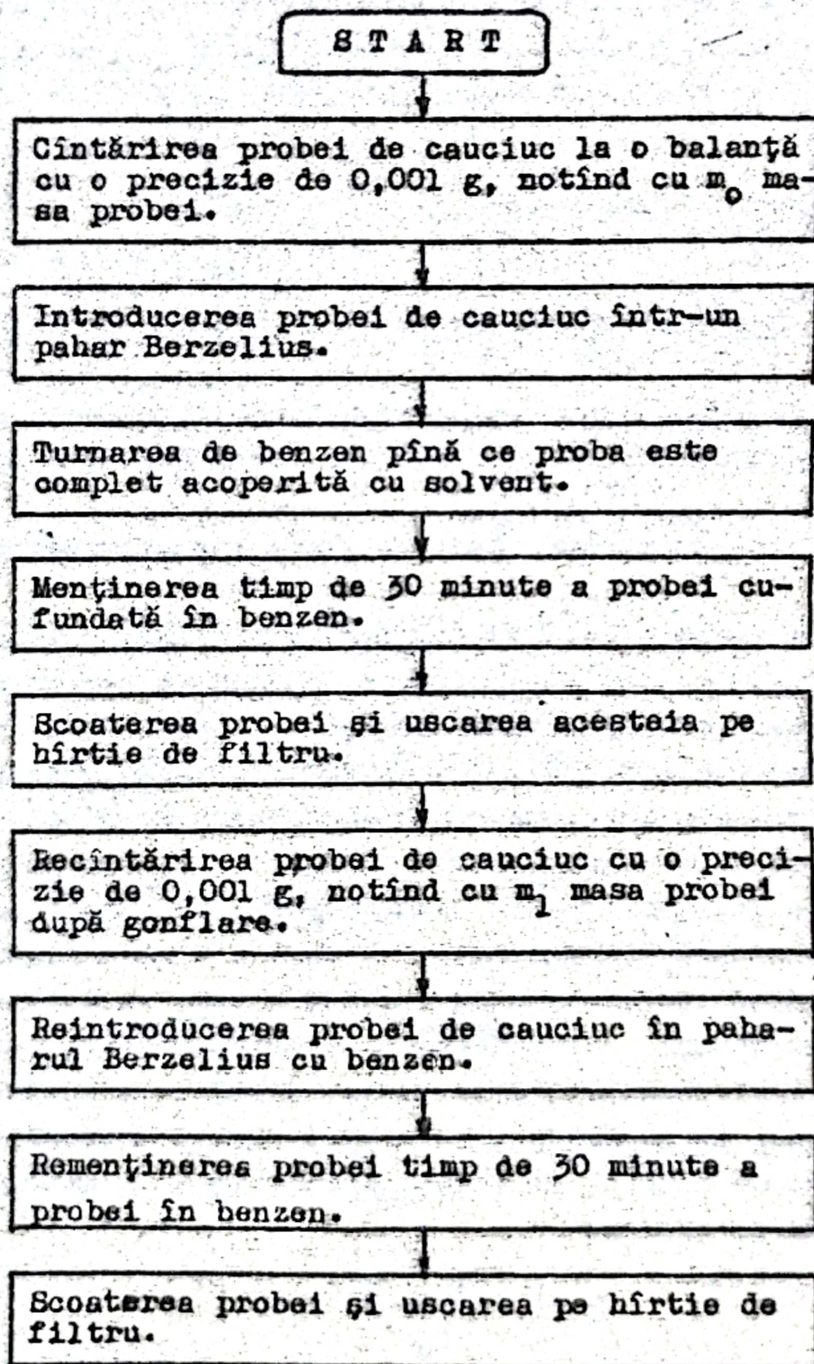
unde: $m_o$ - masa iniţială a probei de polimer , g;

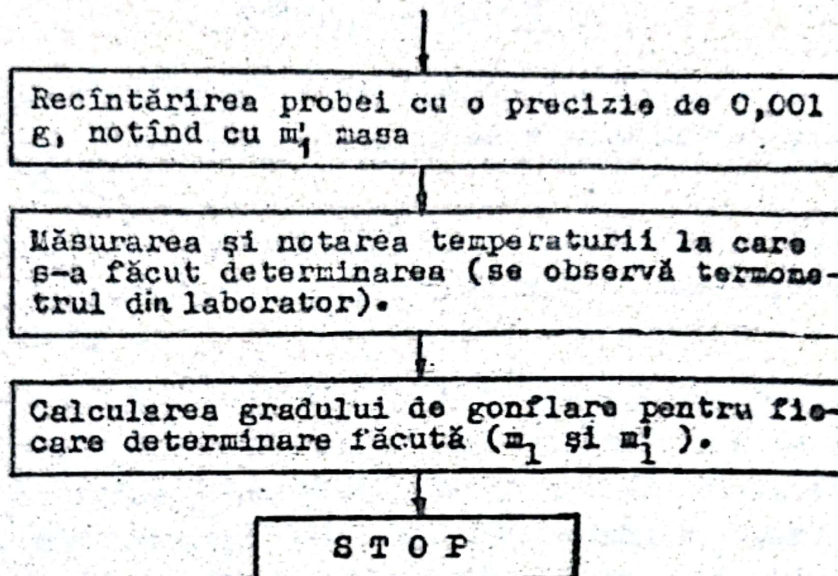
$m_1$ - masa probei de polimer după gonflare, g.

Intrucît gradul de gonflare depinde de temperatură, se va indica totdeauna şi temperatura la care s-a făcut experienţa.

In lucrarea ce se va executa, se va determina practic gradul de gonflare a cauciucului în benzen.

Modul de lucru. Pentru efectuarea lucrării se vor executa operaţiile conform schemei de mai jos :






Calculul gradului de gonflare se face folosind relaţia menţionată în prima parte a lucrării. Se vor utiliza pentru calcule masa iniţială a probei şi masele finale $m_1$ şi $m'_1$ etc. determinate după timpi diferiţi de gonflare.

Rezultatele obţinute vor fi prezentate sub formă de tabel, conform modelului de mai jos :

| Proba | Solvent | $m_o$, g | $m_1$, g | $m'_1$, g | Durata det., min. | Temperatura de lucru, $^oC$ | Grad de gonflare, ($\beta_1$, $\beta_2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |

## Probleme propuse

1. Să se calculeze gradul mediu de polimerizare al unei policloruri de vinil dacă masa sa moleculară medie este de 312500.

R: 5000

2. Să se calculeze masa moleculară medie a unei polietene avînd gradul mediu de polimerizare egal cu 4500.

R: 126000

3. Prin polimerizarea etenei la 1500 atm. se obține polietena cu masa moleculară 42000. Să se calculeze gradul mediu de polimerizare și cantitatea de etenă necesară pentru fabricarea a 200 t polimer, știind că 10% din etena introdusă în reacție nu polimerizează.

R: 1500; 222,2 t.

4. Pentru stabilirea gradului mediu de polimerizare al polipropenei se ia o cantitate de polimer și se bromurează dublele legături. Produsul bromurat conține 0,381 % brom. Să se calculeze masa moleculară și gradul mediu de polimerizare al polimerului.

R: 42000; 1000.

5. Se fabrică cauciuc butadien-$\alpha$- metilstirenic cu un conținut de 63,9% butadienă și 36,1% $\alpha$-metilstiren. Care va fi raportul molar între cei doi monomeri.

R: 4

6. Dacă gradul mediu de polimerizare al copolimerului butadienă-$\alpha$- metilstiren este 1200, iar raportul molar de 3, care va fi masa moleculară medie a cauciucului ?

R: 84000

7. Dehidrogenarea catalitică a izopentanului, în două trepte, cu formarea de izopren are loc la temperatura de 600°C. Randamentul în izopren este de 46% raportat la izopentan. Polimerizarea izoprenului pentru obținerea cauciucului sintetic poliizoprenic are loc în prezență de catalizatori Ziegler-Natta [$Al(C_2H_5)_3$+ $TiCl_4$] . In aceste condiții se obține un cauciuc cu proprietăți similare cu ale cauciucului natural. Să se calculeze cantitatea de cauciuc ce se va obține din 1000 t izopentan, știind că avem un consum specific de izopren pe tona de cauciuc de 1,02 t. Gradul de polimerizare fiind de 1470, care va fi masa moleculară a cauciucului poliizoprenic ?

R: 425,88 t; 99960.

Capitolul VII

# COMBUSTIBILI

Combustibilii sînt substanţe care, în urma unor reacţii chimice de ardere, sau în urma unor reacţii nucleare, produc o cantitate apreciabilă de căldură. După natura reacţiilor în urma cărora se generează căldura, combustibilii industriali se împart în două grupe: chimici şi nucleari. La combustibilii chimici, cărbuni, ţiţei, gaze combustibile naturale sau artificiale, căldura se degajă în urma unor reacţii chimice, iar la combustibilii nucleari, uraniu, plutoniu etc., căldura este generată în urma unor reacţii de fisiune nucleară.

Combustibilii chimici industriali au o compoziţie foarte variată. Indiferent de originea şi de starea lor de agregare, ei sînt formaţi din diverse combinaţii ale elementelor carbon, hidrogen, sulf, oxigen şi azot. In tabelul VII.1. se indică compoziţia aproximativă şi puterea calorică a cîtorva combustibili solizi.

Tabelul VII.1. Compoziţia chimică şi puterea calorică a unor combustibili solizi.

| Denumirea combustibilului | Compoziţia chimică, % | | | | | | Puterea calorică inf.med. Kcal/kg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | H | O+N | S | Cenuşă | Umiditate | |
| Lemn de conifere | 51,0 | 6,20 | 42,0 | - | 1,0 | 3,0 | 2.480 |
| Lemn de foioase | 50,0 | 6,15 | 43,2 | - | 1,0 | 3,0 | 2.885 |
| Turbă | 50-60 | 4,5-5,8 | 30-39 | - | 7,0 | 28 | 3.500 |
| Lignit | 68-70 | 4-5 | - | 0,5-1 | 19-21 | 13-18 | 3.700 |
| Antracit | 80-90 | 0,5-3 | 1-4 | - | 8-9 | 2-5 | 6.800 |

Pentru caracterizarea tehnică a unui combustibil solid, în afară de compoziţia elementară, se arată proporţia de masă uscată, masa organică, masa combustibilă, componenţa minerală şi umiditatea, fig. VII.1.

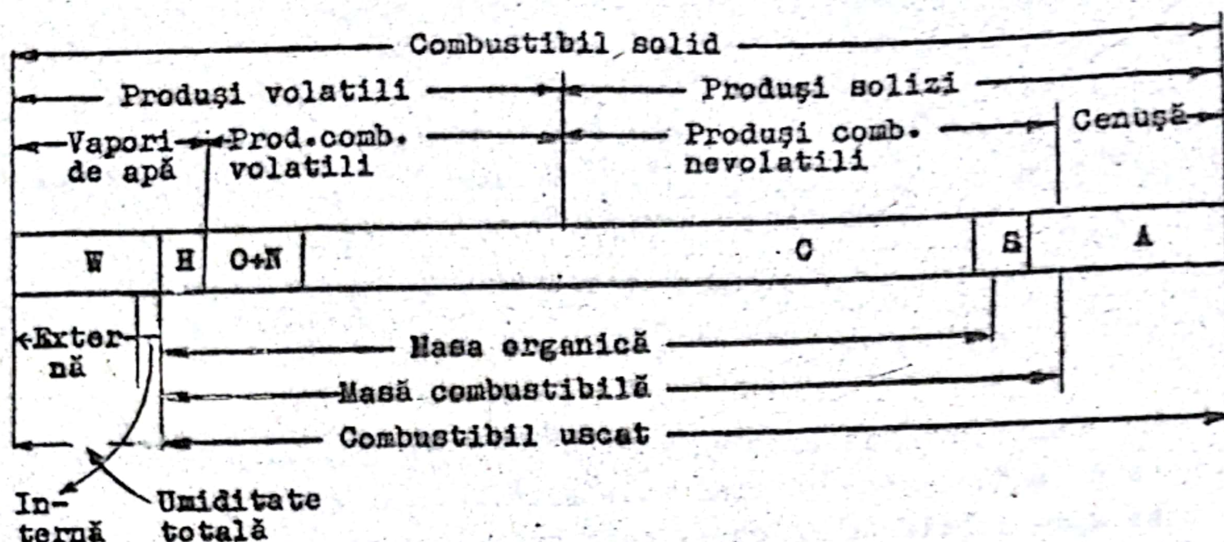



Fig.VII.1. Diagrama compoziţiei combustibilului solid.

[ ] - Compoziţia elementară, % .

Toată partea solidă a combustibilului minus umiditatea alcătuieşte masa uscată. Masa organică este alcătuită din elementele carbon, hidrogen, oxigen, azot şi o parte din sulf. Masa combustibilă include masa organică şi sulful combustibil care intră în compoziţia părţii minerale. Partea minerală este alcătuită din silicaţi alcalini şi alcalino-pămîntoşi, sulfaţi, sulfuri etc., şi alcătuieşte componentul necombustibil (cu excepţia sulfurilor). La ardere, partea minerală a combustibilului trece aproape în întregime, în cenuşă.

Combustibilii lichizi cei mai folosiţi în practică constau din amestecuri de hidrocarburi cu număr diferit de atomi de carbon în moleculă, cu limite de distilare destul de largi. Aceştia se obţin prin distilarea fracţionată a ţiţeiului şi sînt: benzina, lampantul, motorina şi păcura. Pentru a obţine cantităţi mai mari de combustibili lichizi uşori, de tipul benzinei, fracţiunile grele de ţiţei se supun cracării.

Combustibilii gazoşi, amestecuri de gaze combustibile şi gaze necombustibile, au o compoziţie foarte variată, funcţie de originea lor.

De exemplu, gazele naturale conţin în principal metan, conţinutul său ajungînd pînă la 99,8 % iar gazele combustibile artificiale constau din CO, $H_2$, $CH_4$, alte hidrocarburi, $H_2S$ (componenţi combustibili) şi $CO_2$, $O_2$, $N_2$ (componenţi necombustibili).

In tabelul VII.2 se prezintă compoziţia medie a amestecurilor

gazoase combustibile întîlnite frecvent în practică, alături de puterea lor calorică.

Tabelul VII.2. Compoziţia chimică medie şi puterea calorică a unor combustibili gazoşi

| Denumirea combustibilului | Conţinutul de gaze combustibile şi necombustibile, % vol. | | | | | | | Puterea calorică inf.med., Kcal/N m³ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | CO | $H_2$ | $CH_4$ | $C_mH_n$ | $O_2$ | $CO_2$ | $N_2$ | |
| Gaz natural | - | - | 99,4 | - | - | 0,2 | 0,4 | 8.400 |
| Gaz de sondă | - | - | 15-50 | 67-70 | - | 3-4 | 1-2 | 8.500 |
| Gaz de cocserie | 7,5 | 58 | 25 | 2,0 | 1,0 | 2,4 | 3,9 | 4.[illegible] |
| Gaz de apă | 40,5 | 48,7 | 0,8-3 | - | 0,3 | 0,6 | 2,9 | 2.350 |
| Gaz de furnal | 28 | 2,7 | 0,3 | - | - | 10,5 | 58,5 | 950 |
| Gaz de iluminat | 7 | 48 | 35 | 5 | - | 5 | 2 | 5.[illegible] |

Lucrările practice din acest capitol se referă la principalele caracteristici tehnice ale combustibililor solizi, lichizi şi gazoşi, adică putere calorică, densitate, punct de anilină, indice Diesel, punct de inflamabilitate etc.

Lucrarea VII.1.

DETERMINAREA PUTERII CALORICE A COMBUSTIBILILOR SOLIZI.

Scopul lucrării. Insuşirea tehnicii de lucru cu un calorimetru în care proba se supune arderii în atmosferă de oxigen sub presiune şi corelarea datelor obţinute cu natura combustibilului solid cercetat.

Definiţie şi relaţii de calcul. Principalul indicator după care se apreciază valoarea energetică a unui combustibil este puterea calorică. Prin putere calorică se înţelege cantitatea de căldură, în KJ sau în Kcal, care rezultă la arderea completă a unei unităţi de combustibil. In cazul combustibililor solizi, unitatea este kilogramul, iar în cazul celor gazoşi, unitatea este metrul cub normal.

Intrucît majoritatea combustibililor conțin umiditate și hidrogen care prin ardere formează apă, cantitatea de căldură rezultată prin ardere, depinde de starea de agregare în care se găsește final apa. Datorită acestui fapt, deosebim două valori ale acestui indicator: puterea calorică superioară ($P_s$) cînd umiditatea și apa rezultată prin arderea hidrogenului se găsește în fază lichidă și puterea calorică inferioară ($P_i$) cînd apa rezultată este în stare de vapori.

Intre $P_s$ și $P_i$ există relația :

$$P_i = P_s - 6(W + 9H) \qquad (1)$$

în care: W - procentul de umiditate;

H - procentul de hidrogen .

Puterea calorică a unui combustibil solid se poate determina prin intermediul unor relații stabilite empiric, pe baza rezultatelor analizei elementare sau analizei tehnice (cocs, substanțe volatile, cenușă și umiditate) sau pe calea experienței directe.

Experimental, puterea calorică a combustibililor se determină calorimetric. Determinarea constă în arderea unei probe de combustibil, exact cîntărită, într-un vas închis, denumit bombă calorimetrică, introdus într-un vas calorimetric cu apă. Pentru a se asigura o ardere completă a combustibilului, aceasta se execută în atmosferă de oxigen. Căldura rezultată prin arderea combustibilului va încălzi apa din calorimetru și instalația calorimetrică (bomba, vasul calorimetric, termometrul și alte accesorii).

Considerîndu-se că, între instalația calorimetrică și mediul înconjurător nu a avut loc nici un schimb de căldură, înseamnă că, toată căldura rezultată prin arderea probei de cărbune s-a transmis apei și instalației calorimetrice. In acest caz, în conformitate cu principiul calorimetriei, se poate scrie :

$$s.P_s = c(M + A)(t_f - t_i) \quad \text{Kcal} \qquad (2)$$

în care: s - cantitatea de combustibil supus arderii, Kg;

$P_s$ - puterea calorică superioară, Kcal/Kg;

c - căldura specifică a apei, Kcal/Kg.grd.;

M - masa apei din vasul calorimetric, Kg;

A - echivalentul în apă al instalației calorimetrice, Kg;

$t_f$ - temperatura finală a apei din calorimetru, °C;

$t_i$ - temperatura inițială a apei din calorimetru, °C.

Prin echivalentul în apă al instalației calorimetrice, A, se înțelege cantitatea de apă, în Kg, ce se poate încălzi cu un grad, folosindu-se pentru aceasta, aceeași cantitate de căldură, care ar ridica cu un grad temperatura instalației calorimetrice (bomba calorimetrică, calorimetru, agitator etc.). Această mărime se determină experimental, utilizîndu-se în instalație o probă de substanță cu putere calorică cunoscută și menținînd constante celelalte mărimi: cantitatea de apă din calorimetru, presiunea oxigenului necesar arderii etc.

Inainte de a rezolva ecuația de mai sus pentru calculul lui $P_s$, trebuie să introducem o serie de corecții care țin seama de faptul că, în realitate, există un schimb de căldură între calorimetru și mediul înconjurător (corecția de radiație) și se degajă căldură prin arderea firului de fier cu care se realizează aprinderea electrică a probei de combustibil în bomba calorimetrică.

Introducînd și aceste corecții, relația (2) devine :

$$s\,P_s = c(M+A)\,(t_f - t_1 + k) - q \qquad (3)$$

în care: k - corecția de radiație, în $^oC$;

q - căldura de ardere a firului de fier, Kcal.

Explicitînd se obține relația de calcul a puterii calorice superioare :

$$P_s = \frac{c(M + A)(t_f - t_1 + k) - q}{s}\ \text{Kcal/Kg} \qquad (4)$$

Calculul corecțiilor introduse, se va arăta după descrierea instalației și a modului de lucru în care se va scoate în evidență toate mărimile necesare efectuării acestui calcul.

<u>Descrierea instalației calorimetrice</u>. Schema instalației calorimetrice pentru determinarea puterii calorice a combustibililor solizi este reprezentată în fig.VII.2. După cum se vede din această figură, bomba calorimetrică 3, este introdusă în vasul calorimetric cu apă 2, care este plasat în vasul cu pereții dubli 1 și izolat de aceasta cu ajutorul izolatorilor termici, de porțelan sau de masă plastică 4. Vasul cu pereți dubli 1, este acoperit la partea superioară cu capacul izolator 8, iar spațiul dintre pereți este umplut cu apă. Acest vas are rolul de a apăra calorimetrul de variațiile de temperatură ale mediului înconjurător și totodată contribuie la realizarea unui schimb de căldură uniform între calorimetru și aer.

Calorimetrul 2 este un vas cilindric, cu capacitatea de a-

proximativ 2,5 litri, confecţionat din tablă subţire de alamă.

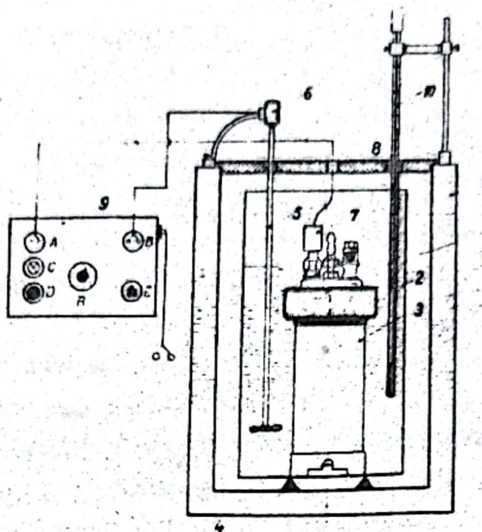



Fig. VII.2. Schema instalaţiei calorimetrice pentru determinarea puterii calorice a combustibililor solizi.

1-vas cu pereţi dubli; 2- vas calorimetric; 3-bomba calorimetrică; 4- izolatori termici; 5-agitator; 6- motor electric; 7-manşon de contact; 8-capac izolator; 9-tablou electric.

Amestecarea apei din calorimetru în timpul experienţei se realizează cu ajutorul agitatorului 5 acţionat de motorul electric 6, iar variaţiile de temperatură se măsoară cu ajutorul termometrului Beckmann 10, care are o sensibilitate de pînă la 0,001°C.

Pe lîngă aceste aparate, instalaţia este prevăzută cu tabloul electric 9, care serveşte la reglarea turaţiei agitatorului şi la realizarea aprinderii probei de cărbune din interiorul bombei calorimetrice, La acest tablou electric deosebim următoarele părţi componente :

A - priză pentru alimentarea cu curent electric a firului de fier în vederea aprinderii probei de cărbune;

B - priză pentru alimentarea motorului electric al agitatorului;

C - bec de control ;

D - buton pentru aprinderea firului de fier din proba de cărbune;

E - întrerupător ;

R – reostat pentru reglarea turației motorului ce acționează agitatorul.

Pentru determinarea în mod practic a puterii calorice a combustibililor solizi, în afară de aparatele cuprinse în fig. VII.2, mai sînt necesare și alte dispozitive ajutătoare cum sînt: presa pentru pastilarea probei și reductorul de presiune cu ajutorul căruia se poate introduce, sub control, oxigen în bomba calorimetrică.

Bomba calorimetrică, fig. VII.3, este un vas cilindric 1,

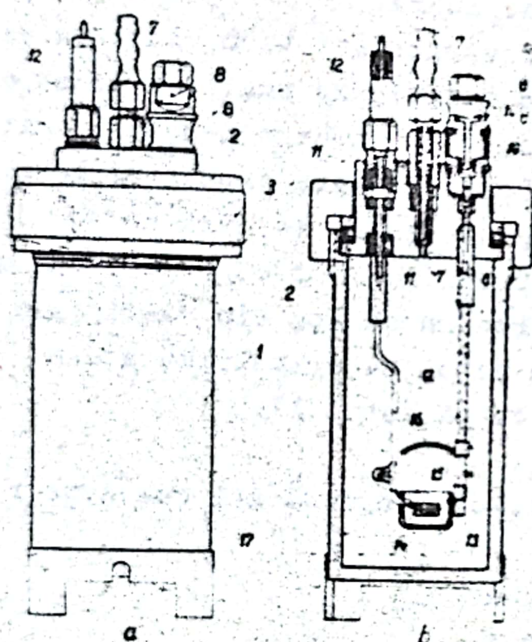


Fig.VII.3. Bomba calorimetrică.
a- vedere exterioară;
b- secțiune longitudinală.
1-corp metalic; 2-capac; 3-piuliță; 4-garnitură; 5-inel metalic; 6 și 7-orificii; 8-presetupe; 9-supapă; 10-garnituri; 11-izolatori electrici; 12-electrozi; 13-creuzet; 14-pastila de cărbune; 15-firul de fier; 16-ecran; 17-picior.

cu pereți groși de oțel, prevăzut la partea superioară cu capacul masiv 2, care este prins de corpul 1 cu ajutorul piuliței 3. Etanșarea între capacul și corpul bombei calorimetrice se realizează cu ajutorul inelului 5, care, atunci cînd se înfiletează piulița 3, apasă pe o garnitură inelară de cauciuc 4.

In capacul bombei deosebim două orificii, unul pentru introducerea oxigenului necesar arderii și altul pentru evacuarea gazelor de ardere. Orificiul 6, care servește la introducerea oxigenului în bombă este prelungit la partea inferioară cu o conductă metalică pînă aproape de fundul bombei, iar la partea superioară este

prevăzut cu presetupele 8, etanşate între ele cu garnitura 10. Acest orificiu este prevăzut, de asemenea, cu supapa 9 care permite circulaţia oxigenului sub presiune numai din exterior în interior. Conducta metalică de prelungire de la partea inferioară a orificiului 6 permite ca, la introducerea oxigenului în bombă, să se facă evacuarea totală a aerului şi totodată serveşte la susţinerea creuzetului cu probă 13 şi drept electrod. Orificiul 7 este prevăzut la partea superioară cu un ventil ce permite să se realizeze o evacuare lentă a gazelor de ardere. Acest ventil este terminat cu o olivă la care se poate ataşa un tub de cauciuc în vederea dirijării gazelor la barbotarea prin soluţii oxidante aşa cum se va vedea la descrierea modului de lucru.

Prin capacul bombei, traversează o tijă, izolată de capac cu izolatorii electrici 11, care constituie unul din electrozi, celălalt electrod fiind însăşi conducta cu care s-a prelungit orificiul 6. Intre cei doi electrozi 12, se fixează creuzetul de cuarţ 13, în interiorul căruia se introduce proba de cărbune sub formă de pastilă 14, prin care trece firul de fier 15, ale cărui capete se leagă la cei doi electrozi. Pentru ca apa din vasul calorimetric să înconjoare în mod uniform bomba calorimetrică aceasta este prevăzută la partea inferioară cu piciorul 17.

Aparatură :

- instalaţie calorimetrică completă aşa cum este redată în figura VII.3;
- presa pentru pastilare;
- reductor de presiune ;

Substanţe :

- combustibil solid de analiza';
- fir de fier Ø 0,01 mm ;
- oxigen tehnic sub presiune .

Modul de lucru. Se cîntăreşte la balanţa analitică o probă de cărbune de circa 1,2 grame şi se introduce în corpul presei de pastilare împreună cu un fir de fier, lung de 70 - 80 mm, în prealabil cîntărit. Cărbunele supus analizei trebuie să fie uscat la temperatura camerei şi fin divizat. După comprimare, partila obţinută se introduce într-un creuzet de cuarţ prevăzut la partea superioară cu două găuri diametral opuse. Prin aceste găuri se vor scoate capetele firului de fier ce trece prin pastilă. Creuzetul trebuie să fie în prealabil tarat. Creuzetul împreună cu pastila se cîntăreşte cu precizie şi se determină masa pastilei împreună

cu firul de fier. Scăzîndu-se masa firului de fier din masa totală a pastilei, se determină masa probei de cărbune. După cîntărire, creuzetul cu pastila se fixează între cei doi electrozi din bomba calorimetrică. Capetele firului de fier se înfăşoară bine pe aceşti doi electrozi pentru a se realiza un contact electric bun. Odată aceste operaţii terminate, în bombă, se mai introduc 5 $cm^3$ apă şi apoi aceasta se închide cu capacul. Inainte de a se introduce oxigenul, este bine să se verifice dacă capetele firului de fier au fost bine conectate la cei doi electrozi, adică dacă întradevăr se realizează un contact electric bun. Pentru aceasta se conectează bomba la priza de alimentare a firului de fier de pe tabloul electric şi se închide circuitul electric. Dacă la închiderea acestui circuit, becul de semnalizare se aprinde, înseamnă că legăturile capetelor firului de fier la cei doi electrozi au fost bine executate. După această verificare , se poate trece la introducerea oxigenului, folosindu-se un reductor de presiune.

In paralel cu pregătirea bombei, trebuie să se facă şi pregătirea calorimetrului. Această pregătire constă în a introduce în vasul calorimetric 2300 $cm^3$ apă, avînd o temperatură cu 1,5-2°C mai mică decît temperatura apei din vasul cu pereţi dubli, care se află la temperatura camerei. Calorimetrul astfel pregătit se introduce în vasul cu pereţi dubli după care, în el se introduce bomba calorimetrică. După conectarea bombei la tabloul electric, vasul cu pereţi dubli se acoperă cu capacul izolator. Se aşează termometrul Beckmann în poziţie de lucru şi se porneşte agitatorul la o turaţie de circa 60 rot./min.

După circa 5 minute de funcţionare, se încep citirile de temperatură ale perioadei preliminare, perioadă în care se observă o creştere a temperaturii apei din calorimetru pe seama absorbţiei căldurii din exterior. Aceste citiri se fac din minut în minut , timp de 6-9 minute, cu precizia de 0,002°C şi se consemnează într-un tabel. După efectuarea acestor citiri, se apasă pe butonul de aprindere de pe tabloul electric şi se continuă citirile temperaturii tot din minut în minut. La apăsarea pe butonul de aprindere, prin firul de curent trece o cantitate mai mare de curent,ceea ce face ca acesta să se aprindă. Acesta, va aprinde la rîndul său pastila de cărbune care va arde complet deoarece se găseşte în atmosferă de oxigen comprimat. Arderea firului de fier este semnalată prin stingerea becului de control de pe tabloul electric. Odată cu aprinderea firului începe perioada principală, cînd creşterea temperaturii apei din calorimetru se datoreşte căldurii rezultate

prin arderea probei de cărbune. Citirile temperaturii pentru perioada principală se continuă pînă cînd se observă că temperatura, în loc să mai crească, începe să descrească, acest moment marcînd începutul perioadei finale, perioadă în care, scăderea temperaturii se datorește transferului de căldură de la vasul calorimetric spre vasul cu pereți dubli. Acest transfer de căldură este posibil datorită diferenței de temperatură ce a apărut în urma arderii combustibilului. Pentru perioada finală se execută 5 - 6 citiri tot din minut în minut.

După terminarea citirilor de temperatură pentru cele trei perioade, se scoate bomba din vasul calorimetric și se evacuează gazele de ardere.

După evacuarea totală a gazelor, se trece la demontarea bombei. Pentru aceasta, se desface piulița de stringere a capacului, se deschide bomba și se observă dacă arderea probei de cărbune a avut loc complet. In cazul în care se observă un depozit de cărbune sau funingine pe creuzet, operația se va repeta.

La deschiderea bombei, se constată că, firul de fier nu a ars complet și au rămas capetele acestuia care au fost înfășurate pe electrozi. Aceste bucăți de fier se cîntăresc cu precizie și scăzîndu-se din greutatea firului inițial se determină greutatea firului ars.

<u>Calculul mărimilor k și c</u>. Considerînd că termograma determinării este cea din fig. VII.4, calculul corecției k, după relația lui Longbein, se face astfel :

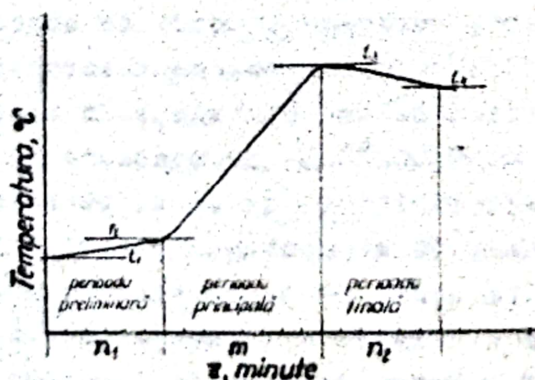



Fig.VII.4. Variația temperaturii în decursul celor trei perioade semnalate la determinarea puterii calorice cu bomba calorimetrică.

$$k = (m - 1)\,\Delta t_f + \frac{\Delta t_f - \Delta t_i}{2} \qquad (5)$$

în care: m - numărul de citiri în perioada principală;

$\Delta t_f$ - scăderea medie de temperatură în perioada finală, °C

$\Delta t_i$ – scăderea medie de temperatură în perioada preliminară, în °C.

Valorile lui $\Delta t_f$ şi $\Delta t_i$ se obţin cu relaţiile :

$$\Delta t_f = (t_3 - t_4) / n_2 \qquad (6)$$

$$\Delta t_i = (t_2 - t_1) / n_1 \qquad (7)$$

în care: $n_2$ – numărul de citiri din perioada finală;
$n_1$ – numărul de citiri din perioada preliminară.

Menţionăm că $t_f$ şi $t_i$ din relaţia de calcul a puterii calorice este aceeaşi cu $t_3$ şi $t_2$ de pe termograma din fig. VII.4.

Cunoscînd că la arderea unui gram de fier se degajă 1,6 Kcal, q se calculează cu relaţia :

$$q = (m_i - m_f) \cdot 1{,}6 \text{ Kcal} \qquad (8)$$

în care: $m_i$ – masa iniţială a firului de fier, în g;
$m_f$ – masa finală a firului de fier, în g.

Datele măsurătorilor experimentale şi a rezultatelor calculate se înscriu în tabelul VII.3.

Tabelul VII.3

Datele referitoare la determinarea puterii calorice a combustibililor solizi.

| Nr. det. | S,g | M,g | A,g | $t_i$, °C | $t_i$, °C | $\Sigma b$, Kcal | $P_s$, Kcal/Kg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | | | | | | | |
| 2. | | | | | | | |
| . | | | | | | | |
| . | | | | | | | |

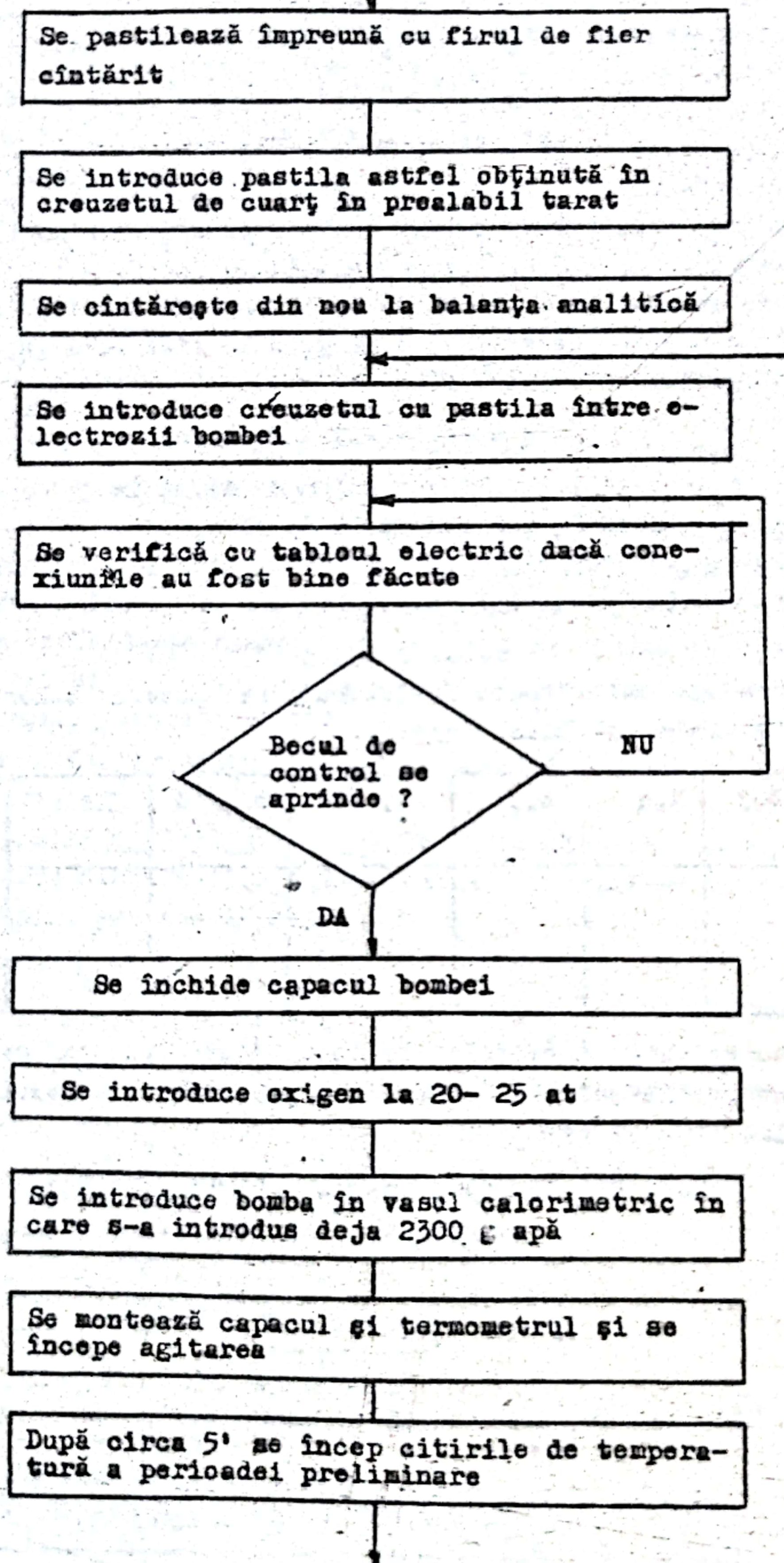
Succesiunea operaţiilor la determinarea puterii calorice a unui combustibil solid cu bomba calorimetrică este redată în schema VII.1.

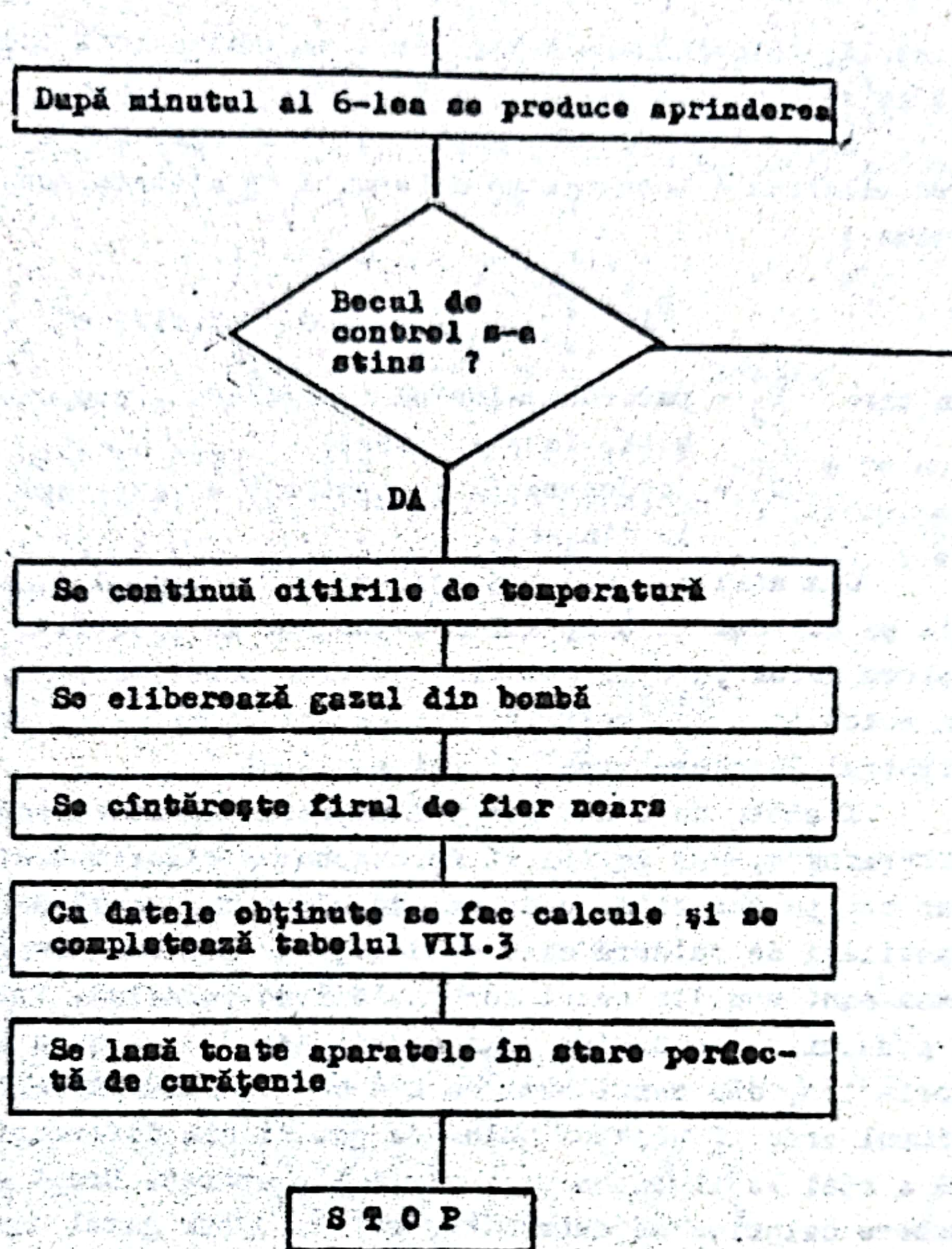
Schema VII.1. Determinarea puterii calorice a combustibililor solizi.

START

Se verifică inventarul de aparatură şi de substanţe

Se cîntăreşte la balanţa tehnică o probă de cca 1,2 g cărbune


Se pastilează împreună cu firul de fier cîntărit
Se introduce pastila astfel obţinută în creuzetul de cuarţ în prealabil tarat
Se cîntăreşte din nou la balanţa analitică
Se introduce creuzetul cu pastila între electrozii bombei
Se verifică cu tabloul electric dacă conexiunile au fost bine făcute
Becul de control se aprinde ?
NU
DA
Se închide capacul bombei
Se introduce oxigen la 20- 25 at
Se introduce bomba în vasul calorimetric în care s-a introdus deja 2300 g apă
Se montează capacul şi termometrul şi se începe agitarea
După circa 5' se încep citirile de temperatură a perioadei preliminare




Lucrarea VII.2.

DETERMINAREA PUTERII CALORICE A COMBUSTIBILILOR GAZOȘI

Scopul lucrării. Descrierea aparaturii calorimetrice pentru determinarea puterii calorice a combustibililor gazoși și însușirea tehnicii de lucru cu calorimetrul Junckers.

Relații de calcul. Determinarea puterii calorice a combustibililor gazoși se poate efectua prin calcule, în cazul cînd se cunoaște compoziția chimică a combustibilului, sau pe cale experi-

mentală, folosindu-se calorimetre adecvate, dacă compoziţia acestuia nu se cunoaşte sau este dificil de determinat.

Cunoscîndu-se compoziţia chimică a gazului combustibil, puterea calorică a acestuia se determină cu ajutorul unei relaţii de forma :

$$P_i = \sum_{j=1}^{n} P_j \cdot C_j/100 \quad \text{Kcal/N m}^3 \qquad (1)$$

în care $P_j$ - puterea calorică inferioară a componentelor combustibile, în stare pură;

$C_j$ - Concentraţia procentuală a componentelor combustibile din gaz.

Cum analiza unui gaz combustibil necesită o aparatură specială şi durează un timp mai îndelungat, în practică, se recurge la determinarea puterii calorice pe cale experimentală, folosindu-se în acest scop mai multe tipuri de calorimetre. Dintre acestea, calorimetrul Junckers este cel mai utilizat.

Inainte de a descrie principalele aparate necesare la această determinare, vom aminti că funcţionarea calorimetrului Junckers se bazează pe absorbţia continuă de către un curent de apă a întregii cantităţi de căldură care se degajă la arderea completă a unui curent continuu din gazul combustibil de cercetat. Puterea calorică a gazului se determină prin cantitatea de gaz ce a fost ars în calorimetru, din cantitatea de apă ce a străbătut calorimetrul în timpul arderii acestui volum de gaz şi din diferenţa de temperatură a apei la intrarea şi ieşirea din aparat. Drept gaz,a cărei putere calorică se determină, se foloseşte gazul din reţeaua laboratorului.

Admiţînd că într-un interval oarecare de timp au ars V $m^3$ combustibil şi în acest timp au trecut prin calorimetru M kg apă care s-a încălzit de la $t_i$ la $t_f$, se pot scrie următoarele relaţii:

- Cantitatea de căldură obţinută prin arderea combustibilului, Q, este dată de relaţia :

$$Q = P_s \cdot V \quad \text{Kcal} \qquad (2)$$

în care: $P_s$ - puterea calorică superioară a combustibilului ars, în Kcal/$m^3$;

- Cantitatea de căldură adsorbită de către apă, Q', care a trecut prin calorimetru este dată de relaţia :

$$Q' = c \cdot M(t_f - t_i) \quad \text{Kcal} \qquad (3)$$

în care: c – căldura specifică a apei, în Kcal/Kg.grd.;

$t_i$ şi $t_f$ – temperatura iniţială şi finală a apei, în °C.

Neglijînd pierderile de căldură în mediul înconjurător, se poate scrie egalitatea : Q = Q', sau :

$$P_s \cdot V = c \cdot M(t_f - t_i) \quad \text{Kcal} \qquad (4)$$

de unde:

$$P_s = \frac{c.M(t_f - t_i)}{V} \quad \text{Kcal/m}^3 \qquad (5)$$

Descrierea aparaturii. Pentru a avea o privire de ansamblu asupra instalaţiei calorimetrice care serveşte la determinarea puterii calorice a combustibililor gazoşi, în fig. VII.5, s-a reprezentat schema generală a acestei instalaţii.

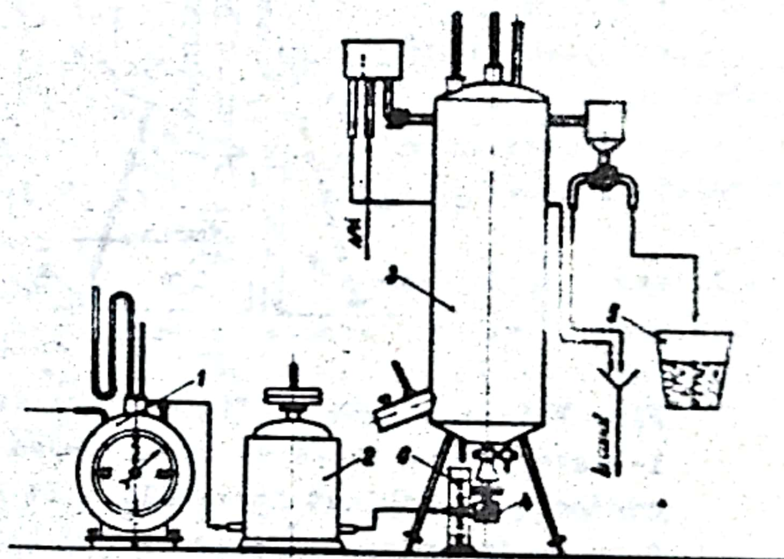


Fig. VII.5. Schema instalaţiei pentru determinarea puterii calorice a combustibililor gazosi cu calorimetrul Junckers.
1-contor de gaz; 2-regulator de presiune ; 3-calorimetru; 4-bec; 5-vas de colectare a apei; 6-cilindru gradat.

Din schemă se observă că, instalaţia cuprinde calorimetrul Junckers 3, contorul de gaz 1, regulatorul de presiune 2, becul pentru ardere 4 şi vasele 5 şi 6, pentru colectarea apei ce trece prin calorimetru şi a apei rezultate prin condensarea vaporilor din gazele de ardere.

Construcția calorimetrului. Calorimetrul Junckers, fig.VII.6, este format din doi cilindri concentrici, metalici, 33 și 35 .

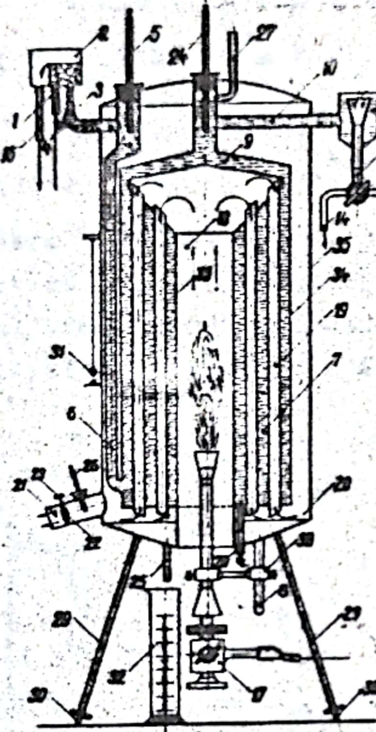


Fig. VII.6. Schema calorimetrului Junckers.
1-țeavă pentru intrarea apei; 2-vas de presiune; 3 și12-conducte; 4-robinet reglabil; 5,24 și 26- termometre; 6-țeavă interioară; 7-cameră (spațiul dintre țevi); 8-tijă de ghidare; 9-amestecător; 10-țeavă pentru ieșirea apei; 11-vas receptor pentru apă; 13-robinet cu trei căi; 14,15 și 16-conducte; 17-bec; 18-camera de combustie; 19-țevi; 20-cameră; 21-conductă pentru evacuarea gazelor arse; 22-robinet cu sertar; 23-manivelă; 25-ștuț pentru scurgerea condensului; 27-țeavă pentru eliminarea gazelor absorbite din apă; 28-ștuț de golere; 29-picioarele calorimetrului; 30-șuruburi de reglare a poziției; 31-fir cu plumb; 32-cilindru gradat; 33,34-cilindri metalici; 35-manta exterioară; 36-compartiment al vasului de presiune; 37-pîlnie; 38-tijă pentru fixarea și centrarea becului de gaz.

Cilindrul interior este deschis la ambele capete și formează camera de ardere a combustibilului gazos. Combustibilul a cărei putere calorică se determină, se arde cu ajutorul becului de gaz 17. Produsele de ardere se ridică în sus, apoi coboară prin țevile 19, se adună în camera 20 (colectorul comun) și iese în atmosferă prin conducta 21. In conducta 21, este introdus robinetul cu sertar 22, prevăzut cu manivela 23, prin care se reglează viteza de ieșire a produselor de ardere. Pentru ca să nu se oprească complet ieșirea gazelor (tirajul), în paleta robinetului 22 este practicat un orificiu. Temperatura gazului care iese din aparat se măsoară cu termometrul 26, așezat în calea curentului de gaz.

Debitul apei care intră în calorimetru se reglează cu ajutorul robinetului 4. La intrare, apa întîlnește bulbul termometrului 5, la care se citește temperatura inițială, apoi, curge prin tubul interior 6, în camera 7, trece prin țevile schimbătoare de căldură și se încălzește de la pereții acestora. Ridicîndu-se apoi în sus, trece prin amestecătorul 9, întîlnește termometrul 24 și, prin țeava 10, ajunge în vasul 11. Prelingîndu-se peste marginile pîlniei 37, îndreptîndu-se la canal, prin țeava 14, sau în vasul de colectare și măsură, prin conducta 15.

Ștuțul 25 servește la scurgerea condensatului provenit din vaporii de apă care iau naștere la arderea gazului. Aerul din calorimetru este evacuat prin țeava 27. După efectuarea determinării, apa se evacuează din calorimetru prin ștuțul 28.

Aparatura :

- calorimetru Junckers complet, conform fig. VII.6;
- anexele instalației calorimetrice, conform fig. VII.5;
- barometru.

Substanțe :

- gaz combustibil de la rețeaua laboratorului sau gaz lichefiat "aragaz".

Modul de lucru. După o verificare prealabilă a fiecărui aparat în parte, se trece la montarea lor conform schemei din fig.VII.5. După efectuarea montării instalației și verificarea etanșeității tuturor legăturilor și a poziției perfect verticale a calorimetrului și a contorului de gaz, se procedează la determinarea propriu-zisă.

Avînd grijă ca ștuțul de golire al calorimetrului să fie închis, prin conducta 1 se introduce în calorimetru apă pînă cînd acesta se umple și pînă ce apa începe să se scurgă la canal prin

ţeava 14. După aceasta, se începe introducerea în instalaţie a gazului şi se aprinde becul. Becul aprins se introduce în camera de ardere cît mai centrat, iar flacăra se va urmări cu ajutorul unei oglinzi aşezate sub becul de gaz.

Cu ajutorul robinetului 4, se reglează debitul apei iar cu robinetul de pe becul de gaz se reglează debitul gazului aşa fel încît, diferenţa de temperatură a apei la ieşirea din calorimetru şi intrarea din aceasta să fie cuprinsă între 8 – 12°C.

Determinarea propriu-zisă se poate începe atunci cînd condensatul obţinut din vaporii gazelor de ardere se scurge în mod uniform şi indicaţiile termometrelor rămîn constante.

Intrucît apa şi gazele circulă continuu prin aparat, efectuarea unei determinări constă doar în colectarea apei de trecere prin calorimetru şi a condensatului rezultat în timpul arderii unui volum determinat de gaz. Pentru aceasta, cînd acul contorului de gaz trece prin dreptul diviziunii zero se introduce cilindrul pentru colectarea condensatului iar apa care iese din calorimetru, în loc să se scurgă la canal, cu ajutorul robinetului cu trei căi, este dirijată către vasul de măsură. In timpul arderii unui volum de gaz arbitrar ales, de 10, 15 sau 20 litri, se citesc şi indicaţiile termometrelor care măsoară temperatura apei la intrarea şi ieşirea din calorimetru. Obişnuit, pentru a avea o anumită frecvenţă a citirilor, acestea se efectează în strînsă legătură cu indicaţiile contorului de gaz şi anume: cînd acul contorului de gaz trece prin dreptul cifrelor întregi se citeşte temperazura apei la ieşire, iar cînd acesta trece prin dreptul cifrelor fracţionare se citeşte temperatura apei la intrarea în calorimetru. La fiecare determinare se va alcătui un tabel parţial în care se înregistrează aceste citiri. Cu ajutorul lor se vor calcula valorile medii .

Tabelul VII.3.

Tabel parţial pentru determinarea nr.

| Volumul, l | $t_i$, °C | $t_f$, °C | |
|---|---|---|---|
| 0,5<br>1,0<br>1,5<br>.<br>.<br>. | | | M = ______<br>m = ______<br>S = ______<br>$t_c$= ______ |
| V = ______ | $t_i^m$ = ______ | $t_f^M$ = ______ | |

După arderea volumului de gaz propus, se schimbă din nou circuitul apei la ieşirea din calorimetru către canal şi se înlătură cilindrul în care s-a colectat condensatul. Atît apa colectată în vasul de măsură cît şi condensatul se cântăresc, iar valorile obţinute, împreună cu temperaturile medii citite, volumul gazului ars şi condiţiile de temperatură şi presiune la care s-a efectuat determinarea, se consemnează în tabelul VII.4.

Tabelul VII.4

Datele referitoare la determinarea puterii calorice a combustibililor gazoşi cu ajutorul calorimetrului Junckers.

| Nr. det. | $t_f^m$, $^oC$ | $t_i^m$, $^oC$ | $\Delta t_m$, $^oC$ | V, $m^3$ | M, Kg | m, Kg | $t_c$, $^oC$ | s, mm C.A | h, torr | $P_b$ torr | $P_s$, Kcal/$m^3N$ | $P_i$, Kcal/$m^3N$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | | |

Semnificaţia mărimilor din tabelul de mai sus este următoarea :

$t_f^m$ - temperatura medie a apei la ieşirea din calorimetru, în $^oC$;

$t_i^m$ - temperatura medie a apei la intrarea în calorimetru, în $^oC$;

$\Delta t_m$ - diferenţa medie de temperatură între temperatura apei la intrarea şi ieşirea din calorimetru, în $^oC$;

V - volumul de gaz combustibil ars în timpul unei determinări, în $m^3$ ;

M - Cantitatea de apă ce a trecut prin calorimetru în timpul arderii volumului V de gaz, în Kg;

m - cantitatea de condensat, în Kg;

$t_c$ - temperatura contorului de gáz, în $^oC$;

s - presiunea indicată de manometrul contorului de gaz, în mm C.A.;

h - presiunea de vapori a apei corespunzătoare temperaturii $t_c$, în mm col. Hg, anexa VII.1.

$P_b$ - presiunea barometrică, în mm col. Hg ;

$\Delta t_m$ se calculează cu ajutorul relaţiei :

$$\Delta t_m = t_f^m - t_i^m \qquad (6)$$

iar $t_f^m$ şi $t_i^m$ cu ajutorul relaţiilor :

$$t_f^m = \frac{\sum_{f=1}^{f=n} t_f}{n} \quad ; \quad t_i^m = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} t_i}{n} \qquad (7)$$

în care, n reprezintă numărul temperaturilor citite.

Pentru efectuarea mai multor determinări, se procedează identic, modificîndu-se însă, fie debitul de gaz, fie debitul de apă, cu scopul de a se obţine alte valori pentru V, M, m şi $\Delta t_m$.

Avînd tabelul cu datele experimentale, puterea calorică superioară a combustibilului gazos cercetat se deduce din relaţia:

$$P_s = (c.M. \quad t_m) \ / \ V_o \quad Kcal/Nm^3 \qquad (8)$$

iar puterea calorică inferioară d_ relaţia :

$$P_i = P_s - (m.600/V_o) \quad Kcal/Nm^3 \qquad (9)$$

In relaţiile (8) şi (9), c reprezintă căldura specifică a apei în Kcal/Kg.grd, $V_o$ reprezintă volumul de gaz ars în timpul unei determinări, exprimat în condiţii normale, iar 600 reprezintă valoarea căldurii latente de evaporare a apei, în Kcal/kg.

$V_o$ se calculează cu relaţia :

$$V_o = V(P - h)T_o \ / \ (P_o \cdot T) \qquad (10)$$

unde : V – volumul de gaz, în $m^3$, ars în calorimetru în condiţiile experienţei ;

$T_o$ – temperatura absolută a gazului în condiţii normale, adică 273,16 K ;

T – temperatura absolută a gazului în condiţiile experienţei, în K ;

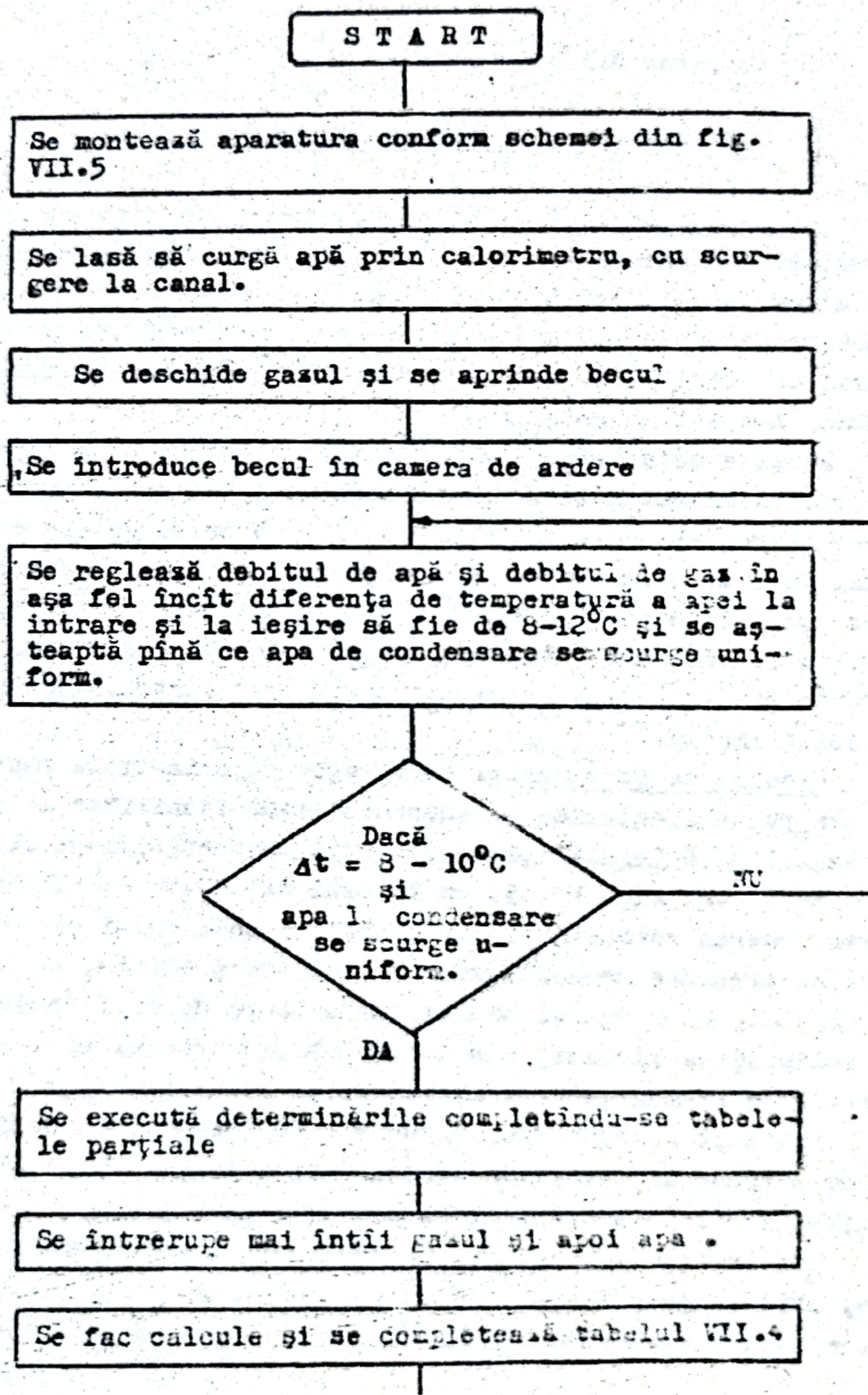
$P_o$ – presiunea gazului în condiţii normale (760 mm col.Hg);

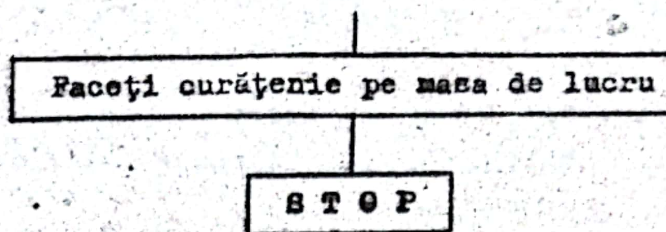
P – presiunea totală a gazului la intrarea în bec, în mm col. Hg; $P = P + s/\rho_{Hg}$, în care $\rho_{Hg}$ este densitatea mercurului.

Mărimile $P_s$ şi $P_i$ se calculează pentru toate determinările (minim 3) şi se ia media aritmetică a valorilor obţinute .

In rezumat, pentru efectuarea determinării puterii calorice a unui combustibil gazos este bine să se execute succesiunea de operaţii din schema VII.2.

Schema VII.2. Determinarea puterii calorice a combustibililor gazoşi folosind calorimetrul Junckers.






Lucrarea VII.3.

DETERMINAREA PUTERII CALORICE A COMBUSTIBILILOR LICHIZI

Scopul lucrării . Cunoaşterea construcţiei aparatelor ce alcătuiesc instalaţia calorimetrică de determinare a puterii calorice a combustibililor lichizi şi în special a celor ce o deosebesc de cea aplicată la combustibilii gazoşi. Determinarea practică a puterii calorice a mai multor combustibili lichizi uzuali ca : benzină, lampant şi motorină.

Puterea calorică a combustibililor lichizi se determină cu ajutorul calorimetrului Junckers descris la lucrarea precedentă, cu deosebirea că, în acest caz, în locul becului de ars combustibil gazos, în camera de ardere a calorimetrului se introduce un dispozitiv special ce permite arderea completă a unei cantităţi de combustibil lichid supus analizei, ce se măsoară cu ajutorul unei balanţe de precizie pe care se montează lampa pentru arderea combustibilului lichid.

Descrierea aparaturii. Instalaţia calorimetrică pentru determinarea puterii calorice a combustibililor lichizi este identică cu cea folosită în acelaşi scop pentru combustibili gazoşi (vezi lucrarea VII.2, fig. VII.5) cu deosebirea că, în locul becului pentru arderea combustibililor gazoşi, a contorului şi a regulatorului de presiune se montează o balanţă de precizie, la care, pe braţul stîng al pîrghiei se fixează o lampă specială pentru arderea combustibililor lichizi, iar pe braţul din dreapta al acesteia se montează un platan pe care se vor aşeza greutăţile .

Intrucît calorimetrul Junckers s-a descris amănunţit în lucrarea precedentă, aici vom descrie numai lampa pentru arderea combustibililor lichizi şi fixarea acesteia pe balanţă.

Pentru a avea o imagine de ansamblu asupra acestor dispozitive, atît lampa cît şi balanţa s-au reprezentat în fig. VII.7, scoţîndu-se în evidenţă elementele mai importante ale acestora .

Lampa folosită în acest scop este formată dintr-un rezervor 1, prevăzut la partea inferioară cu o conductă ce comunică cu arzătorul 2, iar la partea superioară cu manometrul 4, ștuțul 5 pen-

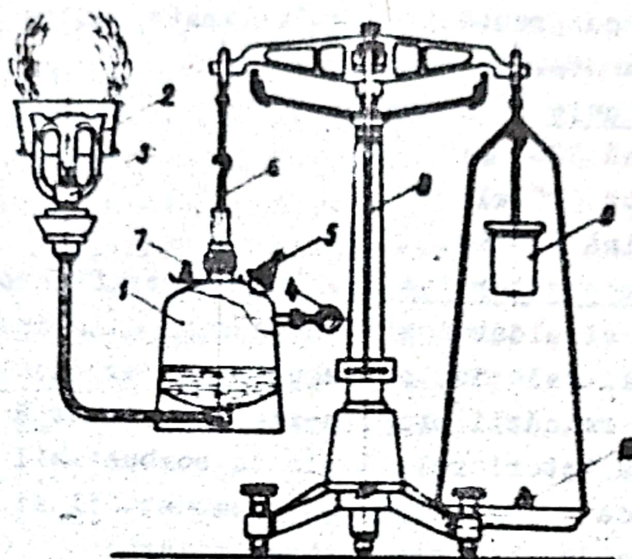



Fig. VII.7. Balanța cu lampa de ardere a combustibililor lichizi.
1- rezervor; 2-arzător; 3-diuză; 4-manometru; 5-ștuț pentru cuplarea pompei; 6-cîrlig; 7 și 10-greutăți; 8-suportul balanței; 9-contragreutate.

tru cuplarea pompei cu ajutorul căreia se realizează presiunea necesară în interiorul rezervorului, un cîrlig 6 pentru fixarea la balanță și un taler pentru așezarea greutăților notate pe figură cu numărul 7.

Pentru realizarea unei aprinderi complete, arzătorul 2 este astfel construit încît combustibilul ce vine din rezervorul 1 se preîncălzește pe seama căldurii flăcării și apoi trece prin diuza 3. Diuza este schimbabilă și în funcție de natura combustibilului de cercetat, se folosesc diuze cu orificii diferite. De fapt, pentru benzine, lampant și white-spirit se folosesc diuze cu orificiul de 0,3 - 0,5 mm, iar pentru combustibili de felul alcoolului se vor monta diuze cu orificiul de 1 mm .

Lampa se fixează pe brațul stîng al balanței iar pentru echilibrarea acesteia se folosește contragreutatea 9 și alte greutăți mai mici 10.

Aparatura :

- instalaţie calorimetrică cu toate anexele, conform schemei din fig. VII.5, fără becul de gaz şi regulatorul de presiune ;
- balanţă tehnică specială;
- lampă de ardere a combustibililor lichizi;
- cutii cu greutăţi nenominalizate pentru tară şi cutie cu greutăţi etalonate.

Substanţe :

- benzină 500 ml;
- lampant 500 ml;
- motorină 500 ml.

Efectuarea determinării. După o verificare amănunţită a fiecărui element ce alcătuieşte instalaţia calorimetrică pentru determinarea puterii calorice a combustibililor lichizi, se trece la efectuarea determinării propriu-zise care constă în următoarele :

Se spală interiorul lămpii cu combustibil de cercetat, după care se încarcă cu circa 200 cm$^3$ combustibil şi se închide etanş cu dopul de la deschiderea pentru umplere.

Se introduce apă în calorimetru, avînd grijă ca ştuţul de golire al acestuia să fie închis, pînă cînd apa începe să curgă prin ţeava de evacuare la canal.

Lampa, încărcată cu combustibil, se fixează la balanţă, se echilibrează cu greutăţi şi se aşează apoi balanţa într-o astfel de poziţie faţă de calorimetru încît, la introducerea capului de ardere al lămpii în interiorul calorimetrului, acesta să fie cît mai bine centrat în camera de ardere.

Se detaşează lampa din cîrligul balanţei, se introduc în farfurioara de sub arzătorul lămpii cîţiva mililitri de alcool care se aprinde cu un chibrit. Cînd alcoolul din farfurioară a ars aproape complet, cu ajutorul pompei, se creează în lampă o presiune de 0,2 - 0,3 at pînă cînd lampa arde cu o flacără uniformă şi oxidantă. După obţinerea flăcării dorite, lampa se agaţă la cîrligul balanţei, introducîndu-se arzătorul în camera de ardere a calorimetrului. Se echilibrează balanţa şi se pune apoi pe talerul lămpii o greutate de 10 g; se lasă lampa să ardă, reglînd în acest timp debitul apei prin calorimetru în aşa fel încît, diferenţa dintre temperatura apei la ieşirea din calorimetru şi temperatura acesteia la intrarea în calorimetru să fie cuprinsă între 10 şi 12$^\circ$C.

In momentul cînd acul balanţei, datorită consumului de combustibil, trece prin dreptul diviziunii zero, pe talerul lămpii se

pune din nou o greutate de 10 g şi în acelaşi timp se schimbă circuitul apei de la canal către vasul de măsurare şi se introduce cilindrul gradat sub ştuţul de scurgere a apei de condensare.

In timpul arderii, se fac citirile de temperatură din 30 în 30 secunde sau din minut în minut, notîndu-se valoarea temperaturii de intrare şi ieşire a apei din calorimetru. In momentul cînd acul balanţei trece din nou prin dreptul diviziunii zero, se schimbă circuitul apei către canal şi se înlătură cilindrul gradat de sub ştuţul de scurgere a condensatului. Lampa se stinge prin deşurubarea ventilului de pe orificiul de umplere. După măsurarea apei ce a trecut prin calorimetru în timpul determinării şi a condensatului din gazele de ardere şi cunoscînd temperaturile citite la cele două termometre se poate calcula puterea calorică a combustibilului lichid cercetat, Mai întîi, pe baza temperaturilor citite la cele două termometre se calculează temperatura medie a apei la intararea şi ieşirea din calorimetru şi se consemnează, alături de celelalte mărimi ale determinării, în tabelul VII.5.

Tabelul VII.5.

Datele referitoare la determinarea puterii calorice a combustibililor lichizi.

| Nr. det. | $t_f^m$, °C | $t_i^m$, °C | $t_m$, °C | s, Kg | M, Kg | m, Kg | $P_s$, Kcal/Kg | $P_i$, Kcal/Kg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | |

Cu datele din acest tabel, se trece la calculul puterii calorice a combustibilului analizat, folosind relaţiile :

$$P_s = (c.M.\ t_m) / s \quad \text{şi} \quad P_i = (c.M.\ t_m - m.600) / s$$

în care : $P_s$ şi $P_i$ - puterea calorică superioară şi inferioară a combustibilului cercetat, în Kcal/Kg ;

c - căldura specifică a apei, în Kcal/Kg.grd;

M - cantitatea de apă care a trecut prin aparat în timpul determinării, în Kg;

$\Delta t_m$ - diferenţa dintre temperatura medie a apei la ieşirea din calorimetru şi temperatura medie a apei la intrarea în calorimetru, în °C;

s - masa combustibilului ars, în Kg;

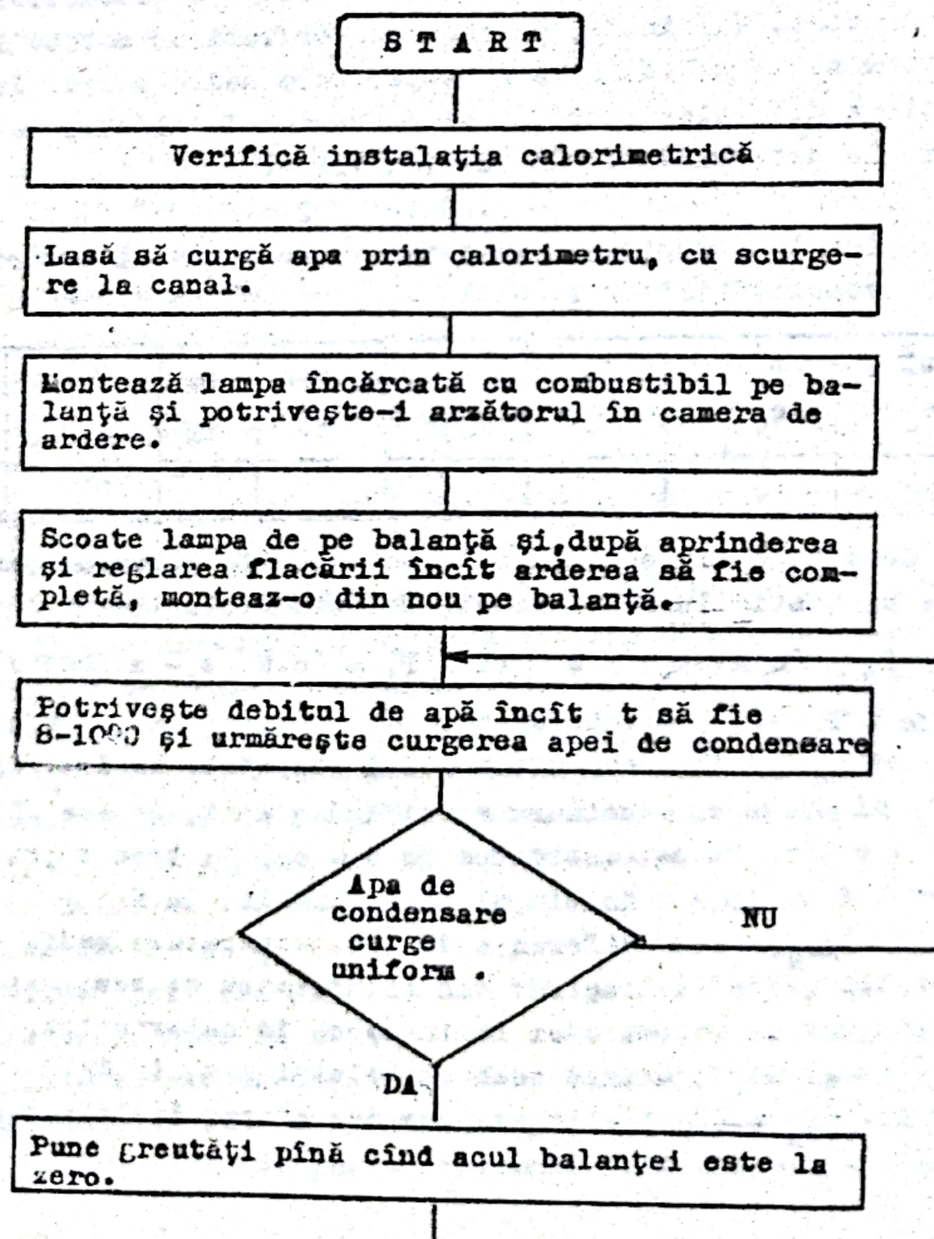
$\Delta t_m$ s-a calculat aşa cum s-a arătat la lucrarea precedentă.

Pentru fiecare fel de combustibil supus analizei, se vor efectua cîte trei determinări, rezultatul considerîndu-se media aritmetică a puterilor calorice obţinute.

La efectuarea mai multor determinări se va modifica, fie debitul apei prin calorimetru, fie cantitatea combustibilului ce se arde în timpul unei determinări.

Pentru obţinerea de date reproductibile recomandăm efectuarea determinării cu respectarea succesiunii de operaţii indicată în schema VII.3.

Schema VII.3. Determinarea puterii calorice a combustibililor lichizi în calorimetrul Junckers.



Pune o greutate de 5, 10 sau 20 g pe platanul lămpii, schimbă scurgerea apei de la canal la vasul de măsură şi pune cilindrul mic pentru condens.

Fă citiri de temperatură la intervale egale de timp.

Acul balanţei a ajuns la zero ?

NU

DA

Schimbă circuitul apei, înlătură cilindul mic cu condens.

Repetă determinarea de două ori

Scoate şi şterge lampa

Opreşte apa

Fă curăţenie pe masa de lucru

Fă calculele şi completează tabelul VII.4.

S T O P

Lucrarea VII.4.

DETERMINAREA INDICELUI DIESEL SI A CIFREI CETANICE A UNEI MOTORINE.

Scopul lucrării. Determinarea experimentală a unor mărimi fizice implicate în aprecierea capacității de autoaprindere a motorinei și corelarea acestora în indicatori practici specifici.

Definiții și relații de calcul. Combustibilul pentru motoarele cu ardere internă, cu aprindere prin comprimare, trebuie să aibă temperatura de autoaprindere cît mai mică, adică să se aprindă în scurt timp după injectarea lui în cilindrul motorului. Comportarea la autoaprindere depinde de natura hidrocarburilor componente din combustibil și se apreciază din valoarea indicelui Diesel și a cifrei cetanice; cu cît aceste mărimi au valori mai ridicate, cu atît comportarea la autoaprindere a motorinei este mai bună, respectiv, se aprinde la o temperatură mai coborîtă.

Indicele Diesel (I.D) se definește prin relația :

$$I.D. = \frac{d.A}{100} \qquad (1)$$

în care: d - densitatea motorinei, în $^{o}$API (American Petroleum Institute);

A - punctul de anilină, $^{o}$F (grade Fahrenheit).

Punctul de anilină, reprezintă temperatura cea mai joasă la care volume egale de motorină și anilină, proaspăt distilate, devin complet miscibile, sau temperatura la care un amestec omogen de volume egale din cele două produse se separă prin răcire.

Pentru definirea cifrei cetanice s-a apelat la un combustibil etalon, care este un amestec de două hidrocarburi pure: cetan normal (n-hexadecan, $C_{16}H_{34}$), cu stabilitate mică la autoaprindere și $\alpha$- metil naftelina ($C_{10}H_7$-$CH_3$), o hidrocarbură aromatică cu două nuclee benzenice condensate, ce prezintă o mare stabilitate la autoaprindere. In mod convențional, se consideră cifra cetanică a cetanului egală cu 100, iar cifra cetanică a $\alpha$- metilnaftalinei, egală cu zero.

Cifra cetanică (C.C.) a unei motorine este numeric egală cu procentul, în volume, de cetan normal, din amestecul etalon care, în condiții identice de testare, prezintă aceleași proprietăți de

autoaprindere ca şi motorina analizată.

Experimental, C.C. se determină în laborator pe un motor Diesel monocilindric conform STAS 6918-64, iar prin calcul folosind o relaţie de corelare cu I.D. şi alte proprietăţi ale motorinei. O astfel de corelare este prezentată prin relaţia (2) :

$$C.C. = 0,666 \times I.D. + 0,1224 \times t_m - 19,824 \qquad (2)$$

în care, $t_m$ - temperatura medie de fierbere a motorinei, °C.

Alcanii au C.C. mare iar arenele au C.C. mică. Motorinele din România, cu limitele de distilare între 200 şi 400°C, au C.C. cuprinsă între 45 şi 68 unităţi dacă provin din ţiţei parafinos sau 34 - 48 unităţi dacă provin din alte tipuri de ţiţei.

Dacă se cunoaşte I.D., cifra cetanică se determină folosind diagrama din fig. VII.8, în care s-a reprezentat dependenţa dintre I.D. şi C.C.

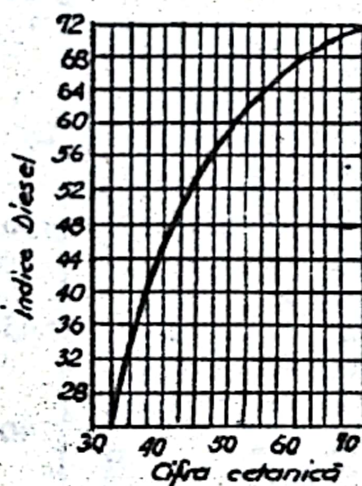



Fig. VII.8. Diagramă pentru determinarea cifrei cetanice la motorine.

Pentru calcularea I.D. şi C.C. a unei motorine este necesară determinarea experimentală a densităţii relative în °API şi a punctului de anilină în grade Fahrenheit.

Obişnuit, densitatea se determină cu densimetrul, viscozimetrul sau cu balanţa Mohr-Westphal la 20°C în raport cu apa distilată la 4°C, $d_4^{20}$, şi se transformă în °API cu ajutorul relaţiei :

$$d\ {}^{o}API = \frac{141,5}{d_{15,56}^{15,56}} - 131,5 \qquad (3)$$

Transformarea densității $d_4^{20}$ în $d_{15,56}^{15,56}$ și invers se face cu ajutorul datelor din anexa VII.2.

In laborator, punctul de anilină se determină în °C; transformarea în grade Fahrenheit se face aplicînd relația :

$$A = 9/5t + 32 \qquad (4)$$

în care: A - punctul de anilină, în °F;

t - punctul de anilină, în °C.

Indicele Diesel se poate determina și pe cale grafică, folosind nomograma din fig.VII.9.

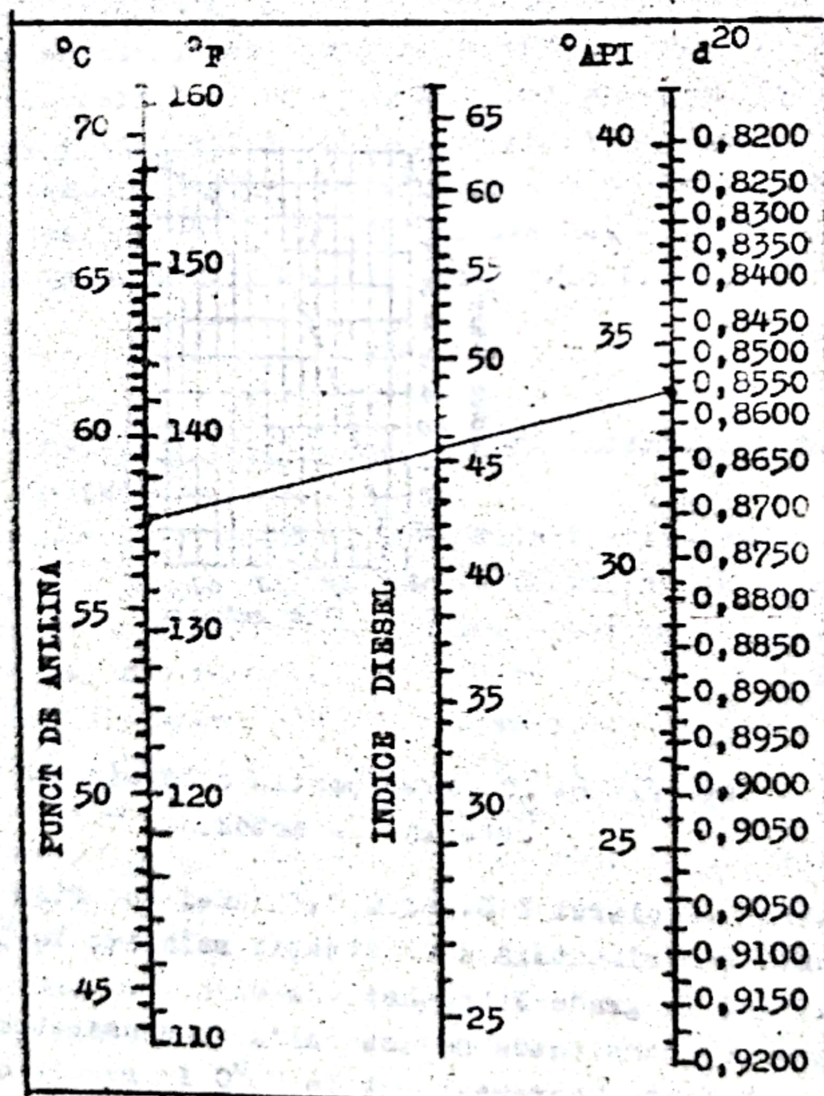



Fig.VII.9. Nomogramă pentru stabilirea indicelui Diesel.

### VII.4.1. Determinarea densităţii

Densitatea sau masa specifică $\rho$ a unui lichid se defineşte prin relaţia :

$$\rho = m / V \tag{5}$$

în care : m - masa produsului, în g sau Kg;
V - volumul, $cm^3$ sau $m^3$.

Unitatea de măsură a densităţii în sistemul CGS este $g/cm^3$, iar în S.I. $Kg/m^3$.

In tehnică se foloseşte densitatea relativă, notată cu d, care reprezintă raportul dintre densitatea produsului de cercetat la temperatura de 20°C şi densitatea unui produs de referinţă (etalon). Considerînd ca etalon apa distilată la 4°C, a cărei densitate $\rho$ = 1 $g/cm^3$, densitatea relativă se va nota $d_4^{20}$.

Dacă determinarea experimentală s-a făcut la o altă temperatură, pentru calculul lui $d_4^{20}$, se aplică relaţia :

$$d_4^{20} = d_4^t + C(t - 20) \tag{6}$$

în care: t - temperatura la care s-a făcut determinarea, °C;
C - corecţia de temperatură din Anexa VII.3.

Densimetrele sau areometrele, fig. VII.10, picnometrele fig. VII.11 ca şi balanţa hidrostatică Mohr-Westphal sînt etalonate faţă de apa distilată la 4°C.

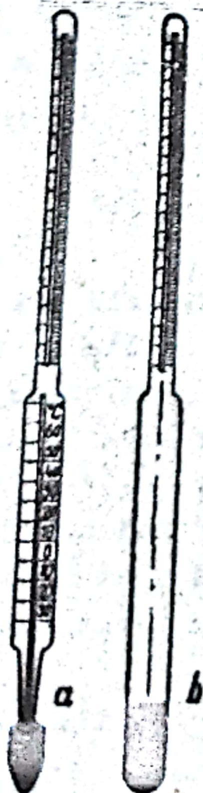



Fig.VII.10.
Densimetre:
a-cu termometru;
b-simplu.

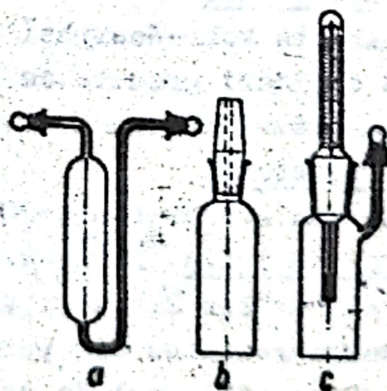



Fig.VII.11. Picnometre :
a- sub formă de pipetă;
b-cu capilară în dop;
c- cu termometru şi capilară laterală.

In prezenta lucrare vom descrie determinarea densătăţii motorinei cu ajutorul balanţei Mohr-Westphal.

Balanţa Mohr-Westphal, fig. VII.12, se compune dintr-un suport telescopic 1, prevăzut la partea inferioară cu şurub 2, care serveşte la reglarea poziţiei. La partea superioară a suportului 1

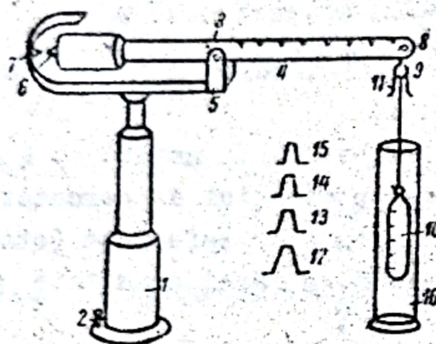


Fig.VII.12. Balanţă Mohr-Westphal : 1- suport; 2-şurub de reglare; 3-pîrghie; 4-braţ divizat; 5-furcă; 6 şi 7 repere; 8-articulaţie; 9-cîrlig; 10-cap de cufundare; 11-15-călăreţi; 16-cilindru.

se află o placă ce reprezintă în dreapta furca 5, iar în stînga acul indicator 7. In furca 5 se găseşte pîrghia oscilantă 3. Aceasta are pe braţul din dreapta zece diviziuni, şi un cîrlig 9, pentru fixarea corpului de cufundat 10, iar în partea stîngă o contragreutate terminată cu acul indicator 6.

Balanţa este prevăzută cu mai mulţi călăreţi calibraţi 11-15, doi a cîte 5 g, cîte unul a 4, 3, 2, 1 g şi subdiviziuni de gram.

Aparatura

- balanţă Mohr-Westphal completă;
- 3 cilindri gradaţi de 100 $cm^3$;
- pensetă.

Substanţe

Motorină de cercetat, 200 ml, în flacon închis.

Modul de lucru. Se aşează balanţa în poziţie verticală prin rotirea şuruburilor 2. Cu capul de cufundare fixat în cîrlig se reglează contragreutatea din partea stîngă a braţului 3 pînă ce reperele 6 şi 7 se află unul în dreptul celuilalt. Se introduce în cilindrul 16 apă distilată, în aşa fel încît nivelul acesteia să depăşească cu circa 15 mm nivelul superior a corpului cufundat. Cilindrul cu apă va fi astfel manevrat încît corpul scufundat să nu atingă pereţii. Cilindrul se va aşeza într-un pahar cu apă termostatat la 4°C.

La cufundarea plutitorului în apă, balanţa se dezechilibrează.

Pentru a readuce balanţa în echilibru, se aşează călăreţii 11-15 pe braţul divizat. După revenirea coliniară a reperelor 6 şi 7, se calculează masa volumului de apă dezlocuit, prin însumarea tuturor călăreţilor folosiţi, ţinîndu-se cont şi de diviziunea pe care au fost aşezaţi. De obicei, masa apei dislocuite este egală cu 10 g, pentru cele mai multe balanţe Mohr-Westphal. Se notează această masă cu $m_1$ şi reprezintă constanta balanţei.

Se usucă corpul de cufundare, se umple un cilindru uscat în prealabil cu motorină şi se plasează într-un pahar cu apă la 20-21°C după care acţionînd aşa cum s-a descris mai sus la determinarea constantei balanţei, se determină $m_2$, adică masa motorinei deslocuite.

Făcînd raportul între cele două valori obţinute, se calculează densitatea relativă aparentă d' :

$$d' = \frac{m_2}{m_1} \qquad (7)$$

Pentru a calcula $d_4^t$ se foloseşte relaţia (8) :

$$d_4^{20} = (0,99823 - 0,0012)d' + 0,0012 \qquad (8)$$

unde : 0,99823 - densitatea apei la 20°C ;
0,0012 - densitatea aerului la 20°C şi presiunea de 760 mm col. Hg .

Se calculează apoi $d_4^{20}$, $d_{15,56}^{15,56}$ şi d, °API şi datele obţinute se înscriu în tabelul VII.6

Tabelul VII.6

Datele referitoare la determinarea densităţii motorinei cu balanţa Mohr-Westphal.

| Nr. crt. | $m_1$, g | $m_2$, g | t°,C | Densitate | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | d' | $d_4^t$ | $d_4^{20}$ | $d_{15,56}^{15,56}$ | °API |
| | | | | | | | | |

## VII.4.2. Determinarea punctului de anilină

Pentru determinarea punctului de anilină se foloseşte instalaţia reprezentată în fig. VII.13.

Partea principală a instalaţiei o constituie eprubeta din sticlă cu pereţi dubli 1, cu diametrul tubului interior de 25 ± 1 mm şi a celui exterior de 38 ± 2 mm, avînd lungimea de 150 mm. Aceasta

este prevăzută cu un dop de plută 3, străbătut central de termometrul 2 şi excentric de agitatorul 4. Eprubeta este fixată de stativul 9 prin intermediul clemei 8 şi plasată într-o baie de încălzire 5, aşezată pe sita de azbest 6 de pe trepiedul 10. Aceasta constă dintr-un pahar de sticlă Turdaterm cu capacitatea de 500 ml, cu apă distilată sau cu glicerină.

Aparatura

- instalaţie pentru determinarea punctului de anilină, completă conform fig. VII.13;
- eprubetă cu pereţi dubli - rezervă.

Substanţe

- anilină în flacon original de 250 ml, bine închis (Atenţie! Produsul este foarte toxic);
- motorină de cercetat, flacon de 250 ml, bine închis;
- glicerină tehnică.

Modul de lucru pentru determinarea punctului de anilină se introduc în eprubeta aparatului 5 ml anilină proaspăt distilată şi 5 ml de motorină deshidratată, măsuraţi cu pipete curate şi uscate, efectuîndu-se montajul din fig. III.11.

Chiar după o agitare de cîteva minute, se observă că cele două lichide formează două straturi distincte. Se încălzeşte încet, sub agitare, pînă cînd cele două straturi formează o singură fază, moment în care se citeşte temperatura. Se scoate eprubeta din baia de încălzire şi se lasă să se răcească în aer pînă cînd amestecul anilină-motorină se tulbură şi se citeşte din nou temperatura. Valoarea temperaturii citite reprezintă punctul de anilină.

După efectuarea mai multor determinări cu anilină şi motorină, proaspete, rezultatele se înscriu în tabelul VII.7.

Tabelul VII.7.

Punctul de anilină al motorinei

| Nr. det. | în °C | în °F |
|---|---|---|
| | | |

Avînd determinate densitatea şi punctul de anilină, folosind relaţiile (1) şi (2) sau diagramele din figura VII.9 şi VII.8, se calculează I.D. şi C.C. Datele obţinute se înscriu în tabelul VII.8.

In rezumat, lucrarea necesită efectuarea operaţiilor din schema VII.4.

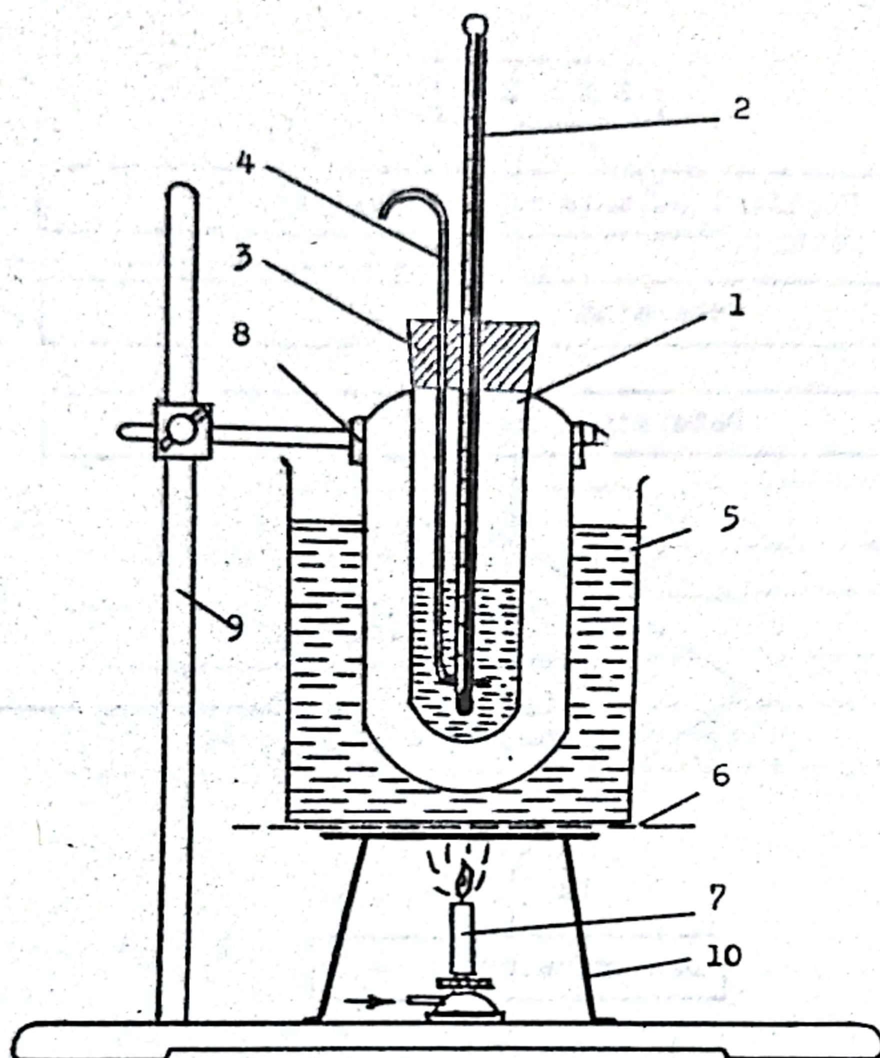



Fig.VII.9. Instalaţie pentru determinarea punctului de anilină.
1-eprubetă cu pereţi dubli; 2-termometru; 3-dop; 4-agitator; 5-baie de încălzire; 6-sită de azbest; 7-bec de gaz; 8-clemă; 9-stativ; 10-trepied.

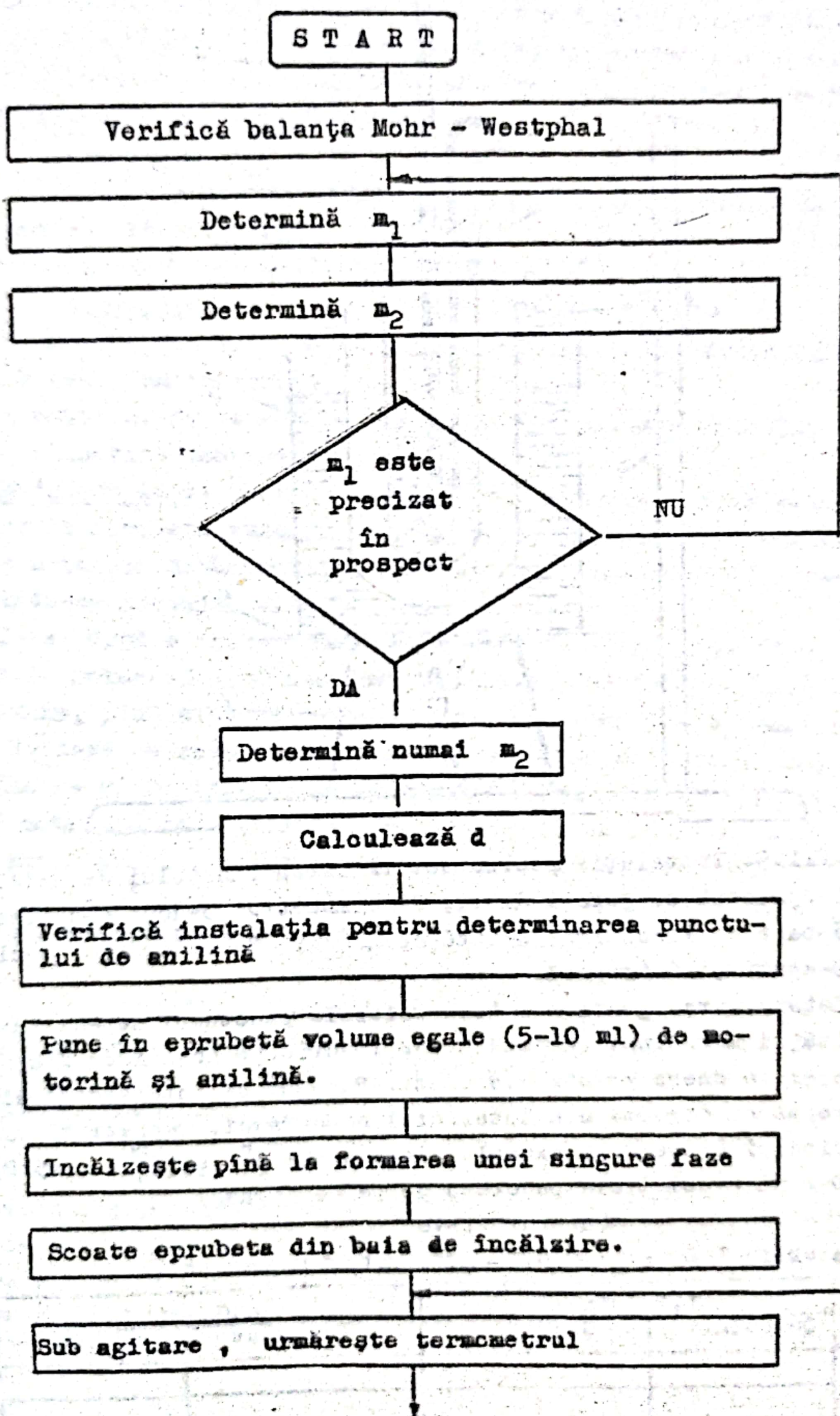
La determinarea grafică a I.D. valorile punctului de anilină şi a densităţii motorinei cercetate, se înscriu pe nomograma din fig. VII.9 şi se unesc printr-o dreaptă. Punctul de intersecţie al acestei drepte cu dreapta din interiorul nomogramei, reprezintă valoarea indicelui Diesel. De exemplu, dacă A =67,5°C şi $d_4^{20}$= 0,8512, atunci I.D = 52 (vezi linia punctată de pe nomogramă)

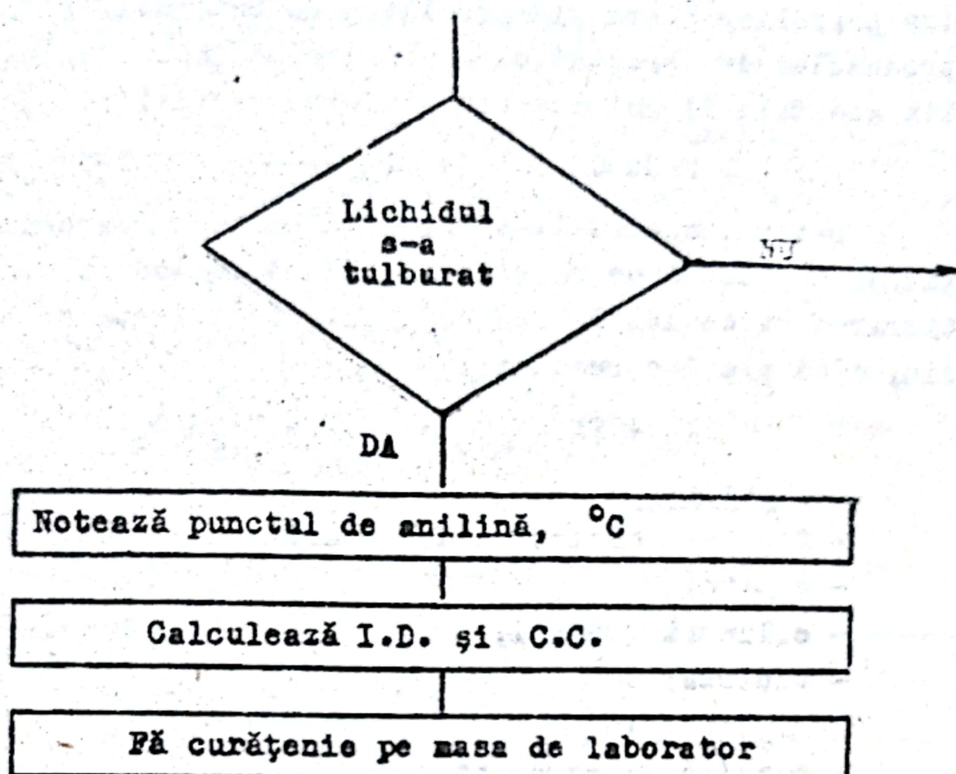
Tabelul VII.8

Valorile I.D. şi a C.C. pentru motorina cercetată

| Nr.det. | I.D. din : | | C.C. din : | |
|---|---|---|---|---|
| | Calculat | Grafic | Calculat | Grafic |
| | | | | |
| | | | | |

Schema VII.4. Determinarea I.D. şi C.C. a unei motorine






Lucrarea VII.5

## DETERMINAREA CIFREI DE IOD A UNEI BENZINE

Scopul lucrării. Aprecierea conţinutului de hidrocarburi nesaturate din benzină prin intermediul cifrei de iod.

Definiţie şi importanţă. Cifra de iod (C.I.) reprezintă cantitatea de iod, exprimată în grame, care se adiţionează la hidrocarburile nesaturate dintr-o sută de grame de benzină . Ea se exprimă deci, în g $I_2$/100 g benzină.

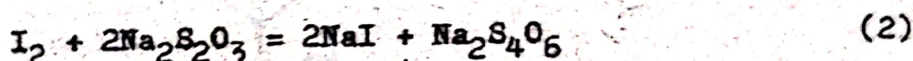
Prezenţa hidrocarburilor nesaturate în benzine sau uleiuri este nedorită. Aceste hidrocarburi prezentînd o reactivitate mai mare, coferită de dubla legătură, pot suferi uşor reacţii de oxidare şi polimerizare în timp, cu formare de produşi chimici care înrăutăţesc calitatea. Apariţia hidrocarburilor nesaturate în fracţiunile de distilare ale ţiţeiului este puţin probabilă, întrucît ţiţeiul brut nu le conţine, iar distilarea are loc în condiţii în care descompunerea termică este puţin probabilă. Prezenţa acestor hidrocarburi este rezultatul proceselor de cracare şi dehidrogenare din prelucrarea secundară a fracţiunilor petroliere.

Conținutul global al hidrocarburilor nesaturate al unui produs petrolier poate fi apreciat prin intermediul C.I.La tratarea produsului de cercetat cu o soluție de iod, alchenele din compoziția acestuia îl adiționează conform reacției :



$$R\text{-}CH{=}CH_2\text{-}R' + I_2 \longrightarrow RCHI\text{-}CHI\text{-}R' \qquad (1)$$

Determinarea C.I. se bazează pe tratarea benzinei cu o cantitate cunoscută de soluție alcoolică de iod în exces, urmată de titrarea excesului de iod cu o soluție titrată de tiosulfat de sodiu, cînd are loc reacția :



$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6 \qquad (2)$$

Aparatura

- flacoane conice cu dop rodat;
- pipete;
- cilindri gradați;
- biuretă;

Substanțe

- benzină de cercetat;
- soluție alcoolică de iod 0,1 n;
- soluție de KI 10% ;
- soluție de amidon 1% proaspăt preparată

Modul de lucru. Intr-un flacon conic cu dop rodat, cu capacitatea de 250 - 300 ml, se introduc 5-10 ml benzină, măsurați cu pipeta și 20-30 ml alcool etilic, măsurați cu cilindrul gradat. Din biuretă se adaugă 25 ml soluție alcoolică de iod 0,1 n. Se închide flaconul cu dop rodat și se agită cîteva minute. Se adaugă 10 ml soluție iodură de potasiu 10% și 150 ml apă distilată, se agită din nou și se lasă la întuneric timp de 10 minute. Apoi se ia flaconul și i se spală dopul rodat deasupra acestuia și se titrează cu soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n pînă la viraj galben deschis. Se adaugă 2 ml soluție de amidon, care va colora proba în albastru intens și se continuă titrarea cu tiosulfat de sodiu pînă la decolorarea soluției. Se notează volumul de tiosulfat de sodiu pînă la decolorarea soluției. Se notează volumul de tiosulfat de sodiu consumat la titrare.

In paralel se efectuează o probă martor cu aceleași cantități de reactivi, dar fără benzină, notîndu-se volumul de tiosulfat de sodiu consumat.

Cifra de iod se calculează cu relația :

$$C.I. = \frac{n_{Na_2S_2O_3}\,(N_1-N_2)\cdot E_{Iod}}{10\cdot n}$$

în care : $n_{Na_2S_2O_3}$ - normalitatea soluției de tiosulfat de sodiu;

$N_1$ - volumul soluției de tiosulfat de sodiu consumat la titrarea probei martor, ml;

$N_2$ - volumul soluției de tiosulfat de sodiu consumat la titrarea probei, ml;

m - masa probei de benzină, g.

Se fac cel puțin trei determinări pentru aceeași benzină; datele se înscriu în tabelul VII.9.

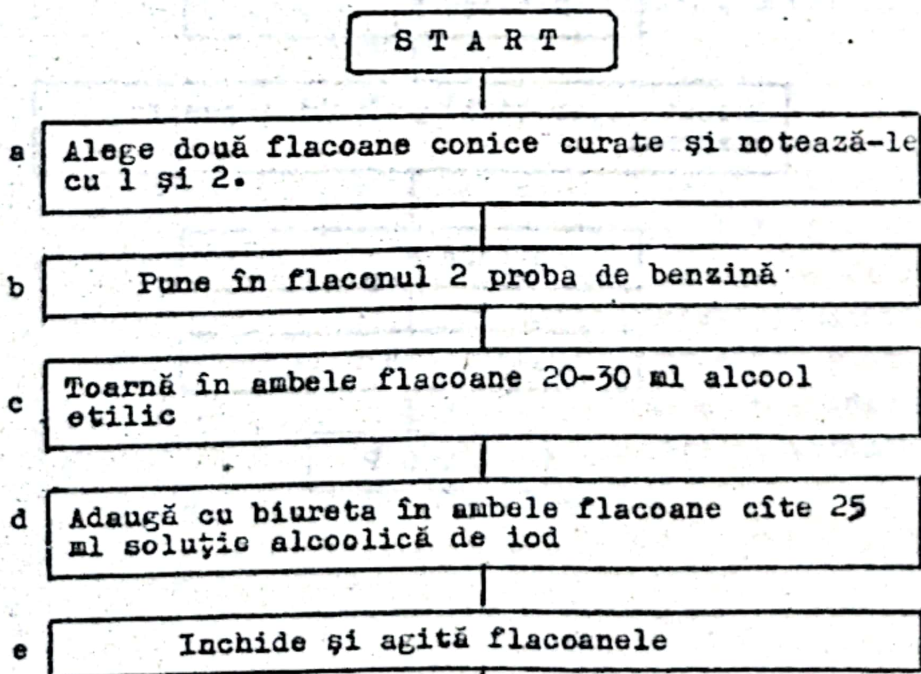
Tabelul VII.9

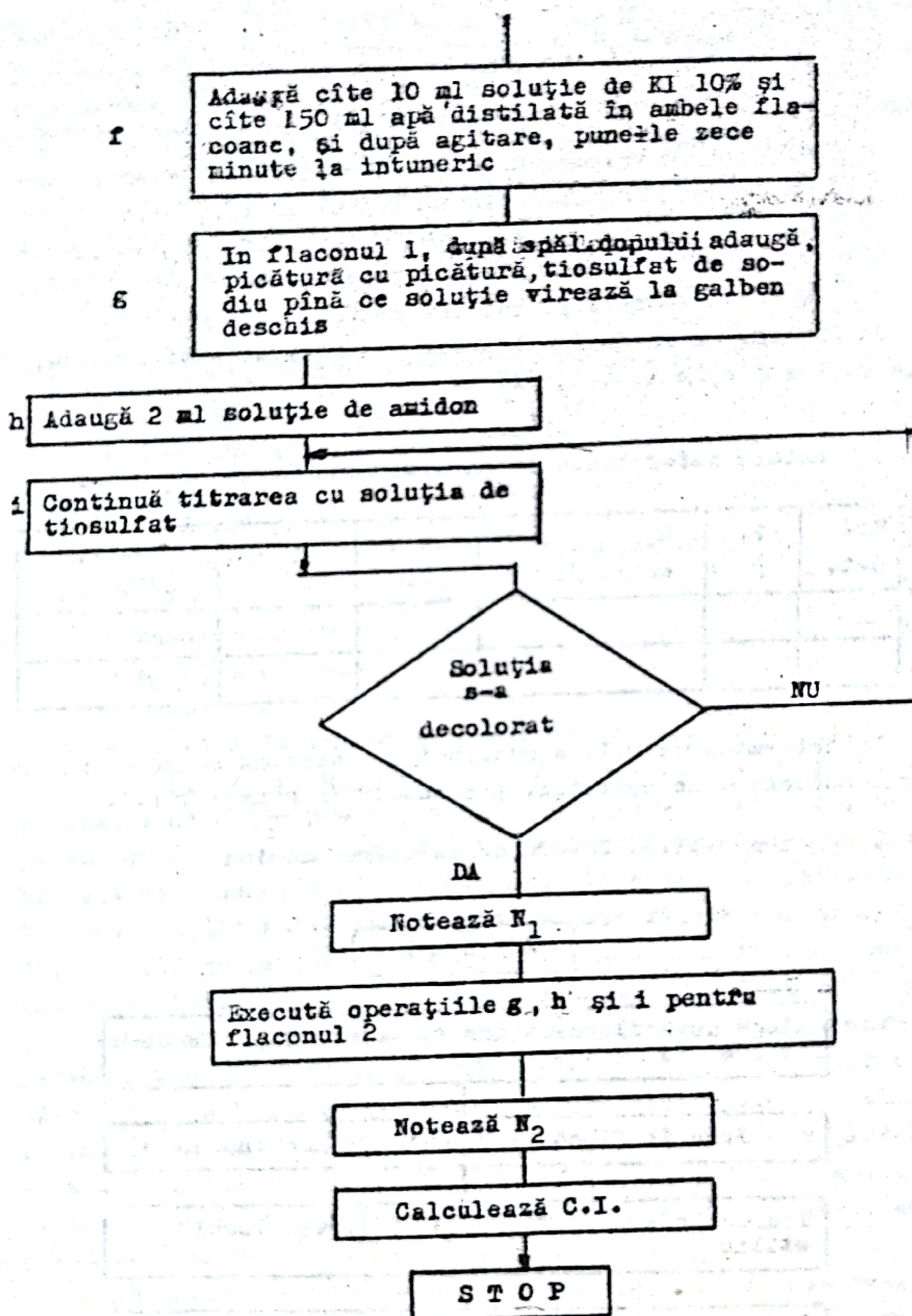
Datele referitoare la determinarea C.I. a benzinei

| Nr. det. | m, g | $n_{Na_2S_2O_3}$, echiv./l | $N_1$, ml | $N_2$, ml | C.I., g/100 g |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | |
| | | | | | |

La determinarea C.I. a benzinei de cercetat se recomandă repetarea succesivă de operații, prezentată în schema VII.5.

Schema VII.5. Determinarea cifrei de iod




f
Adaugă cîte 10 ml soluție de KI 10% și cîte 150 ml apă distilată în ambele flacoane, și după agitare, pune-le zece minute la întuneric
g
In flaconul 1, după spălarea dopului adaugă, picătură cu picătură, tiosulfat de sodiu pînă ce soluție virează la galben deschis
h
Adaugă 2 ml soluție de amidon
i
Continuă titrarea cu soluția de tiosulfat
Soluția s-a decolorat
NU
DA
Notează $N_1$
Execută operațiile g, h și i pentru flaconul 2
Notează $N_2$
Calculează C.I.
S T O P

## Probleme rezolvate

1. Pentru determinarea puterii calorice superioare a unui sort de cărbune, s-a supus combustiei în bomba calorimetrică 1,2 g probă şi s-a constatat că temperatura citită pe termometrul Beckman, s-a modificat astfel: iniţial 1,024, după 6 minute a devenit 1,040 şi , după 12 minute de la aprindere, termometrul a arătat valoarea 2,816, după care în următoarele 16 minute a scăzut la 2,800 %. Să se calculeze puterea calorică a cărbunelui cercetat, ştiind că :

- echivalentul în apă al calorimetrului = 0,5 kg;
- masa apei din vasul calorimetric = 2,3 Kg kg;
- masa firului de fier ars = 0,012 g ;
- citirea temperaturii s-a făcut din minut în minut;
- căldura specifică a apei, 1 Kcal/Kg $^{o}$C.

Rezolvare :

Pentru a putea aplica relaţia $P_s = \frac{c \cdot (A+C)(t_f - t_i + K) - b}{S}$ , calculăm mai întîi corecţiile k şi b .

$$k = (m-1)\ t_f + \frac{t_f - t_i}{2} = (12-1)0,001 + \frac{0,001-0,0028}{2} =$$

$$= 0,011 - 0,0004 = 0,0106 - 0,011^{o}C$$

$$b = 0,012 \cdot 1,6 = 0,0192 \text{ Kcal}$$

$$P_s = \frac{1 \cdot (2,30 + 0,5)(2,816 - 1,040 - 0,011) - 0,0192}{0,0012} =$$

$$= 4102,3 \text{ Kcal/Kg}$$

2. La determinarea puterii calorice a unui combustibil gazos cu ajutorul calorimetrului Junckers, în timpul arderii a 12 l gaz prin calorimetru au trecut 6 kg de apă, iar din camera de ardere s-au scurs 8 g de condens. Direfenţa medie dintre temperatura apei la ieşirea şi intrarea în calorimetru a fost de 11$^{o}$C. Factorul de transformare a volumului din condiţiile de lucru în condiţii normale a fost de 0,98. Să se calculeze puterea calorică superioară şi puterea calorică inferioară a combustibilului ars.

Rezolvare :

$$P_s = \frac{C.M.\Delta t}{F.V} = \frac{1.6.11}{0,98.0,012} = 5612,24\ Kcal/m^3N\ ;$$

$$P_i = P_s - \frac{600.m}{F.V} = P_s - \frac{600.0,008}{0,98.0,012} = 5214,08\ Kcal/m^3N$$

3. Densitatea unei motorine, $d_4^{20} = 0,845$, iar punctul ei de anilină de 58°C. Să se calculeze indicele Diesel.

Rezolvare :

Folosindu-ne de datele cuprinse în anexa VII.2, observăm că pentru domeniul de densitate 0,840 – 0,850, pentru a trece în $d_{15,56}^{15,56}$, trebuie să se adauge 0,00215 ,

$$d_{15,56}^{15,56} = 0,845 + 0,0021 = 0,847$$

Aplicînd relația

$$d = \frac{141,5}{d_{15,56}^{15,56}} - 131,5$$ , se obține $d = 35,56\ ^{o}API$

Pentru a calcula punctul de anilină în °F, folosim relația:

$$A = 9/5 \cdot t + 32 = 9/5 \cdot 58 + 32 = 136,4^{o}F$$

Avînd cele două mărimi calculate în unitățile cerute de relația de definiție a I.D., pentru aceasta obținem :

$$I.D = \frac{d \cdot A}{100} = \frac{35,56 \cdot 136,4}{100} = 48,5$$

Folosind nomograma din fig. VII.9, se obține : I.D = 48,2

4. Peste 120 l benzină cu C.O. = 75 s-au adăugat 30 l izooctan pur. Să se calculeze C.O. a benzinei obținute.

Rezolvare :

Benzina cu C.O = 75 se comportă identic la detonație ca amestecul etalon cu 75% izooctan și 25% n-heptan. Considerînd că ar conține 75% izooctan, volumul acestuia ar fi 0,75 . 120 = 90 l

După adăugarea și a celor 30 l izooctan pur, volumul total devine 90 + 30 = 120 l.

Volumul total al benzinei după amestecare este de 150 l.

$$C.O = \frac{V_{izooctan}}{V_{benzină}} \cdot 100$$

$$= \frac{120}{150} \cdot 100 = 80 .$$

5. Să se arate de cîte ori este mai mare efectul caloric al arderii unui kilogram de carbon în exces de aer, față de efectul obținut la arderea aceluiași cantități de carbon cu aer insuficient.

Rezolvare :

In prezența unei cantități insuficiente de aer carbonul arde pînă la CO și se degajă o cantitate de căldură de 110,63 $KJ.mol^{-1}$, iar în exces de aer arde pînă la $CO_2$ degajînd 393,77 $KJ.mol^{-1}$. Efectele termice ale arderii unui kilogram de cărbune în cele două situații va fi :

$$\frac{110,63}{12.10^{-3}} = 9219,16 \text{ KJ/Kg} \quad \text{şi} \quad \frac{393,77}{12.10^{-3}} = 32814,16 \text{ KJ/kg}$$

Raportul cerut de problemă va fi :

$$R = \frac{32814,16}{9219,16} = 3.56$$

Probleme propuse

1. Să se calculeze volumul gazelor rezultate la arderea unui kilogram de păcură cu compoziția elementară: 12% H și 4% S, dacă arderea are loc cu cantitatea teoretică de aer.

Răspuns : 11346 litri.

2. Un combustibil gazos are următoarea compoziție: 0,5% $H_2$, 2,1% $C_2H_6$; 5,2% $C_3H_8$, 66,7% $C_4H_{10}$ și 25,5% $C_5H_{12}$. Să se calculeze volumul de aer necesar arderii unui $m^3$ de combustibil în condiții normale .

Răspuns : 735,728 $m^3$ aer.

3. Să se calculeze puterea calorică inferioară a hidrogenului și echivalentul în combustibil convențional a 10 $m^3$ $H_2$.

Răspuns : 10810 $KJ/m^3N$ ; 3,7 Kg C.C.

4. Se ard 10 moli de metan în condiții normale. Să se calculeze volumele produselor rezultate și volumele de oxigen și de aer (20% $O_2$) necesare.

Răspuns : 224 l $CO_2$; 448 l $H_2O$ ; 448 l $O_2$ ; 2240 l aer.

5. Să se calculeze cantitatea de căldură degajată prin arderea a 0,05 $m^3$ gaz de cocserie: $H_2$ = 60%, $CH_4$ = 25%, CO = 7% și gaze necombustibile = 8%, știind că prin ardere 1 mol $H_2$ degajă 58 Kcal ,

1 mol CO, 69 Kcal şi 1 mol $CH_4$ degajă 213 Kcal.

Răspuns : 207 Kcal.

6. Prin arderea unui mol de acetilenă, în condiţii normale, se degajă 312 Kcal. Să se calculeze cantitatea de căldură ce se va degaja prin arderea unui $m^3$ acetilenă, dacă randamentul reacţiei este de 95% .

Răspuns : 13,2 Kcal.

7. Să se calculeze volumul benzinei cu C.O. = 98, ce se poate obţine prin amestecarea a 200 l benzină cu C.O. = 75, cu izooctan pur.

Răspuns : 2500 l.

8. Să se determine puterea calorică a gazului de generator ce conţine 2,8% $CO_2$, 30,3% CO, 3,1% $CH_4$, 0,25% $C_2H_4$, 12,2% $H_2$ şi 35% $N_2$. Entalpiile de combustie ale gazelor combustibile din amestec sînt67,63 , 212,759 , 337,2 şi 68,3 $Kcal.mol^{-1}$ pentru CO, $CH_4$, $C_2H_4$ şi respectiv $H_2$.

Răspuns : 1620 $Kcal/m^3N$.

9. Oxigenul aflat într-un tub de 20 l la 120 atm. se consumă pentru combustii în bomba calorimetrică. Pentru cîte combustii va ajunge oxigenul, dacă volumul bombei calorimetrice este de 350 $cm^3$, iar presiunea necesară în timpul combustiei este de 25 atm.

Răspuns : 217 combustii.

10. O motorină cu densitatea de 0,97 $g/cm^3$ are punctul de anilină 58°C. Să se calculeze indicele Diesel al acesteia.

Răspuns : I.D. = 43.

# Capitolul VIII

## LUBRIFIANTI

Lubrifianţii sînt substanţe lichide, solide sau chiar gazoase, care, interpuse între suprafeţele de contact şi în mişcare ale organelor de maşini conduc la micşorarea frecării, astfel încît uzura acestora să fie minimă şi să nu aibă loc o creştere prea mare a temperaturii.

Funcţie de condiţiile concrete de utilizare a unui lubrifiant, acesta poate îndeplini şi alte roluri. Astfel, în cazul ungerii motoarelor cu ardere internă, uleiul serveşte şi la :

- înlăturarea căldurii rezultate prin frecare şi parţial prin combustie;
- împiedică fenomenele de coroziune produse de influenţa concomitentă a umidităţii şi a oxigenului din aer şi de produsele de ardere;
- etanşează pistoanele în cilindri pentru a asigura comprimarea;
- reţine produsele arderii incomplete, precum şi diferite impurităţi care contribuie la formarea cocsului şi la uzura pieselor.

Intreruperea unui film continuu sau aproape continuu de lubrifiant între suprafeţele de contact ale organelor de maşini, care în funcţionare sînt în mişcare relativă şi apasă una pe alta, constituie operaţia de ungere. Prin ungere se înlocuieşte frecarea uscată dintre piese cu frecarea fluidă sau semifluidă din interiorul filmului. Stratul de lubrifiant trebuie să aiba o grosime suficientă de mare pentru a acoperi asperităţile celor două suprafeţe şi aceasta este cu atît mai subţire cu cît suprafeţele sînt mai netede. Formarea filmului şi calitatea ungerii depind de natura şi proprietăţile lubrifiantului folosit.

Aceste proprietăţi, în funcţie de importanţa pe care o au în procesul efectiv de ungere, se grupează în mai multe clase : de ungere şi de curgere, de stabilitate şi de puritate şi de identificare.

Din prima categorie de proprietăţi fac parte onctuozitatea şi viscozitatea.

Onctuozitatea, sau puterea de ungere, reprezintă capacitatea

lubrifianţilor lichizi sau semisolizi de a adera la suprafeţele metalice şi de a forma pe acestea o peliculă rezistentă, care să împiedice contactul direct dintre piesele în mişcare, în scopul eliminării frecarilor uscate şi asigurării ungerii la limită.

Viscozitatea - proprietate intrinsecă de curgere a lubrifiantului - influenţează hotăritor asupra calităţilor de exploatare cerute acestuia, determinînd mărimea coeficientului de frecare şi, implicit, pierderile de putere, precum şi viteza de curgere a acestuia printre suprafeţele metalice.

Ambele proprietăţi - onctuozitatea şi viscozitatea uleiurilor-influenţează hotăritor uzura la pornire; prima contribuie la menţinerea peliculei de ulei pe suprafaţă în timpul opririlor, iar a doua asigură accesul rapid al lubrifiantului la locurile de frecare .

Din a doua categorie de proprietăţi fac parte stabilitatea la oxidare, aciditatea şi efectul coroziv, conţinutul de impurităţi mecanice şi apă, cifra de cocs Conradson, conţinutul de cenuşă etc.

In cea de-a treia categorie de proprietăţi ale lubrifianţilor intră densitatea, culoarea şi transparenţa, fluorescenţa, punctul de inflamabilitate, punctul de picurare, conductivitatea termică, căldura specifică şi comportarea faţă de materialele de etanşare.

Toate aceste proprietăţi ale lubrifianţilor pot fi modificate prin aditivare.

Aditivii sînt produse complexe, în general de natură organică sau organo-metalică, solubile în masa lubrifiantului. Uneori se utilizează şi adaosuri sub formă de particule solide - grafitul şi sulfura de molibden - îndeosebi pentru mărirea rezistenţei la presiuni înalte. Astfel, prin cercetări laborioase s-au descoperit multe clase de aditivi pentru îmbunătăţirea onctuozităţii, pentru îmbunătăţirea indicelui de viscozitate, pentru coborîrea punctului de congelare, aditivi antioxidanţi şi anticorozivi, aditivi antispumanţi, aditivi detergenţi şi aditivi polifuncţionali.

Partea practică a acestui capitol constă în determinarea celor mai importante caracteristici ale uleiurilor lubrifiante. Se va determina viscozitatea mai multor sorturi de ulei lubrifiant, la mai multe temperaturi, folosindu-se viscozimetrul Engler. Se va determina cifra de aciditate şi punctul de inflamabilitate a unui ulei de motor proaspăt şi a aceluiaşi tip de ulei, după o utilizare estimată prin numărul de kilometri rulaţi (1000, 2000, 3000 etc). Ultima lucrare a acestui capitol se referă la determinarea punctului de picurare a cîtorva sorturi de unsori consistente, cu aparatul Ubbelohde.

Lucrarea VIII.1

## DETERMINAREA VISCOZITATII

Scopul lucrării. Insuşirea tehnicii de lucru cu viscozimetrul Engler şi determinarea influenţei temperaturii asupra viscozităţii.

Definiţie şi unităţi de măsură

Viscozitatea caracterizează frecarea internă a lubrifiantului. Această mărime fizică este dependentă de temperatură şi presiune, aspect ce nu poate fi neglijat în cazul cuplelor de frecare cu viteză mare şi greu încărcate.

Pentru a stabili semnificaţia fizică şi unităţile de măsură a viscozităţii, ne vom folosi de modelul mecanic reprezentat în fig. VIII.1. Considerăm că în masa unui lichid s-au introdus două plăci A şi B, situate la o distanţă oarecare z. Dacă placa A se pune în mişcare, aceasta va antrena şi straturile de lichid din vecinătatea sa. Straturile de lichid opun însă o rezistenţă la deplasare, în aşa fel încît, straturile mai depărtate de placa A, în mişcare, se vor deplasa cu viteze din ce în ce mai mici, iar stratul vecin plăcii B, fixă, va avea viteza zero.

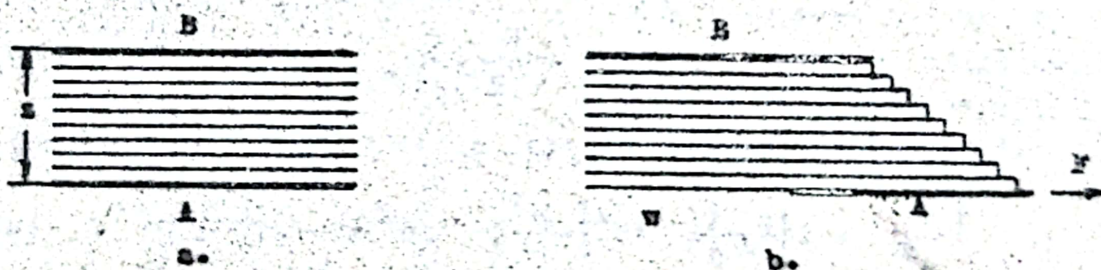



Fig.VIII.1. Modelul mecanic pentru definirea viscozităţii dinamice a fluidelor.

Forţa F, necesară deplasării plăcii A va fi proporţională cu suprafaţa acesteia, S, şi cu variaţia vitezei, funcţie de distanţa dintre plăci, perpendicular pe direcţia de mişcare a straturilor de lichid, dw/dz, gradientul de viteză, conform ecuaţiei :

$$F = \eta \cdot S \frac{dw}{dz} \qquad (1)$$

în care factorul de proporţionalitate $\eta$ reprezintă chiar viscozitatea dinamică a fluidului.

Dimensiunile viscozităţii se obţin din relaţia (1) scrisă sub forma :

$$[\eta] = \frac{[F]}{[S]} \cdot \frac{[dz]}{[dw]} = \frac{\text{forţă}}{\text{suprafaţă}} \cdot \frac{\text{lungime}}{\text{viteză}} \qquad (2)$$

sau

$$[\eta] = \frac{M.L.T^{-2}}{L^2} \cdot \frac{L}{L.T^{-1}} = M.L^{-1}.T^{-1} \qquad (3)$$

$$[\eta]_{CGS} = g.cm^{-1}.s^{-1} \qquad (4)$$

unitatea de măsură a viscozităţii în sistemul CGS se numeşte poise şi se notează cu litera P .

$$1\ P = 1\ g/cm.s \qquad (5)$$

Se utilizează de asemenea, şi submultiplul acestuia centipoise-ul care se notează cu cP.

$$1\ P = 100\ cP\ (\text{centipoise}) \qquad (6)$$

In sistemul internaţional (SI), înlocuind unităţile corespunzătoare mărimilor din formula (2), se obţine :

$$[\eta]_{SI} = \frac{N.s}{m^2} = 0{,}102\ \frac{kgf.s}{m^2} = 1\ dP = 1000\ cP \qquad (7)$$

<u>Viscozitatea cinematică</u> ( $\nu$ ) se determină din cea dinamică cunoscînd densitatea lichidului la temperatura respectivă ( $\rho_t$ ) :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho_t} \qquad (8)$$

Unităţile de măsură ale viscozităţii cinematice ( $\nu$ ) sînt :

$$[\nu]_{SI} = 1\left[\frac{m^2}{s}\right] = 10^4\left[\frac{cm^2}{s}\right] = 10^4\ St = 10^6\ cSt \qquad (9)$$

în care St este stokes-ul, iar cSt este submultiplul său, centistokes-ul.

In afară de viscozitatea dinamică şi cinematică, în practica caracterizării lubrifianţilor se foloseşte mult <u>viscozitatea relativă</u> convenţională, $\mu$, exprimată în grade Engler ($E^0$).

Intre viscozitatea cinematică exprimată în cSt şi viscozitatea relativă Engler, există corespondenţa :

$$\nu_{cSt} = \begin{cases} 7{,}32\ \mu_{E^0} - \dfrac{6{,}31}{\mu_{E^0}}, & \text{pentru } \mu_{E^0} = 1 \div 10 \\ 7{,}4\ \mu_{E^0} & \text{pentru } \mu_{E^0} \geq 10 \end{cases} \qquad (10)$$

Viscozitatea convenţională Engler reprezintă raportul dintre timpul de scurgere din viscozimetrul Engler a 200 ml produs de cercetat la o anumită temperatură şi timpul de scurgere a 200 ml apă distilată la temperatura de 20°C.

Prezenta lucrare are drept scop cunoaşterea viscozimetrului Engler şi determinarea viscozităţii unor uleiuri lubrifiante la mai multe temperaturi.

<u>Aparatura</u>

- viscozimetru Engler cu încălzire cu gaz, sau cu încălzire electrică, complet, aşa cum este prezentat în fig.VIII.2.
- cronometru.

<u>Substanţe</u>

- apă distilată pentru verificarea constantei aparatului şi uleiuri de cercetat.

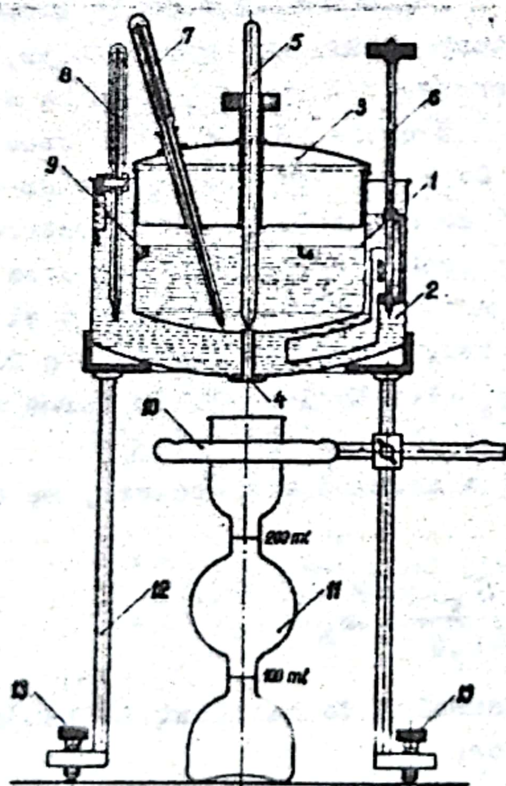



Fig.VIII.2. Viscozimetrul Engler :
1-rezervor pentru probă; 2-baie de încălzire; 3-capac; 4-orificiu de scurgere; 5- tijă de lemn; 6-agitator; 7 şi 8-termometre; 9-repere; 10- bec de gaz; 11-balon de colectare cu două repere; 12-trepied; 13-şuruburi de reglare.

Vasul 1, este prevăzut în interior cu trei repere 9, ascuţite şi dispuse la un unghi de 120° între ele, care servesc pentru indicarea nivelului pînă la care se toarnă lichidul de cercetat şi pentru verificarea poziţiei perfect verticale a aparatului, poziţie ce se poate regla cu ajutorul şuruburilor 13 din vîrful picioarelor trepiedului 12 .

In jurul vasului 1 se găseşte baia metalică 2 în care se introduce lichidul care serveşte la menţinerea temperaturii constante

pe timpul determinării. In funcție de temperatura la care se determină viscozitatea, drept lichid de termostatare se folosește apa, glicerina sau uleiul ușor. Temperatura băii este indicată de termometrul 7. Pentru omogenizarea temperaturii lichidului din baie și pentru îmbunătățirea transferului de căldură între probă și lichidul din baie, aparatul este prevăzut cu un agitator de mînă 6 .

Modul de lucru. Inainte de efectuarea determinării propriu-zise, este bine să se verifice constanta aparatului. Pentru aceasta se măsoară timpul de scurgere, la 20°C, a 200 ml apă distilată, Dacă timpul măsurat este cuprins între 50 și 52 secunde, înseamnă că aparatul poate fi folosit pentru efectuarea determinărilor de viscozitate.

Pentru determinarea viscozității, înainte de a se introduce proba de ulei în vasul 1, acesta trebuie să fie spălat și uscat. In timpul determinărilor, temperatura băii se menține la 20°C, în cazul încercărilor la 20°C și cu 1-2°C mai mare decît temperatura probei, pentru încercările la temperaturi mai mari (40,50,100°C).

Se introduce uleiul de cercetat în vasul 1 pînă la vîrfurile reperelor 9. Tubul de scurgere 4 trebuie să fie plin, ceea ce se realizează ridicînd puțin tija de lemn 5 și apoi coborînd-o. Cu ajutorul agitatorului de mînă 6 se omogenizează temperatura băii. Cînd se constată că temperatura probei a ajuns la valoarea dorită și se menține constantă 5 minute, se ridică tija de lemn 5 și se măsoară, cu ajutorul unui cronometru, timpul de scurgere a 200 ml ulei. Uleiul se scurge într-un balon Engler 11, de formă specială, cu două repere, unul la 100 ml și altul la 200 ml.

Viscozitatea uleiului, la o anumită temperatură, se calculează cu ajutorul formulei :

$$\mu_t = \frac{\tau_t}{\tau_{H_2O}} \quad {}^{\circ}E \qquad (11)$$

în care: $\mu_t$ - viscozitatea produsului de cercetat la temperatura t, în grade Engler;

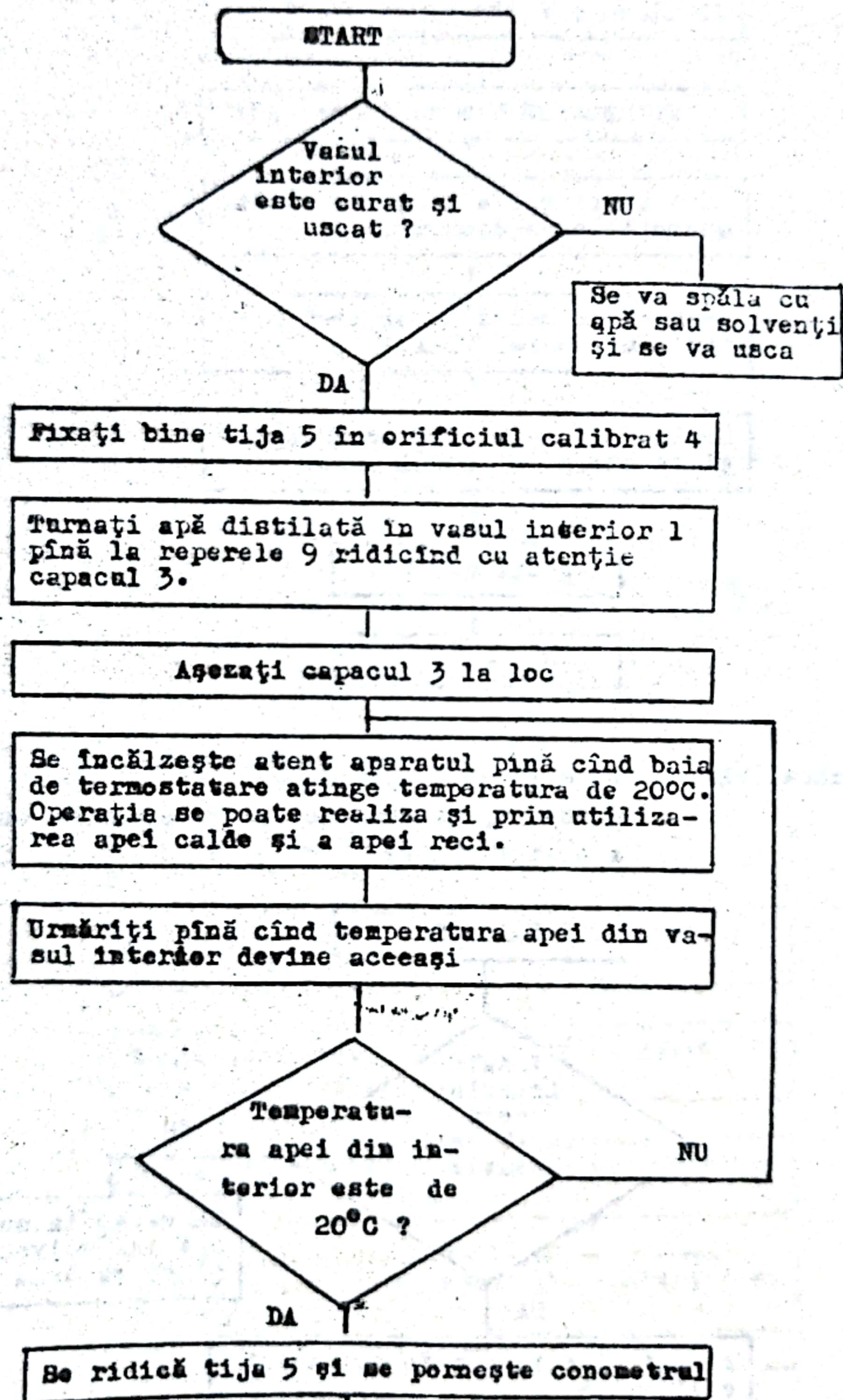
$\tau_t$ - timpul de scurgere a 200 ml de produs la temperatura t, secunde;

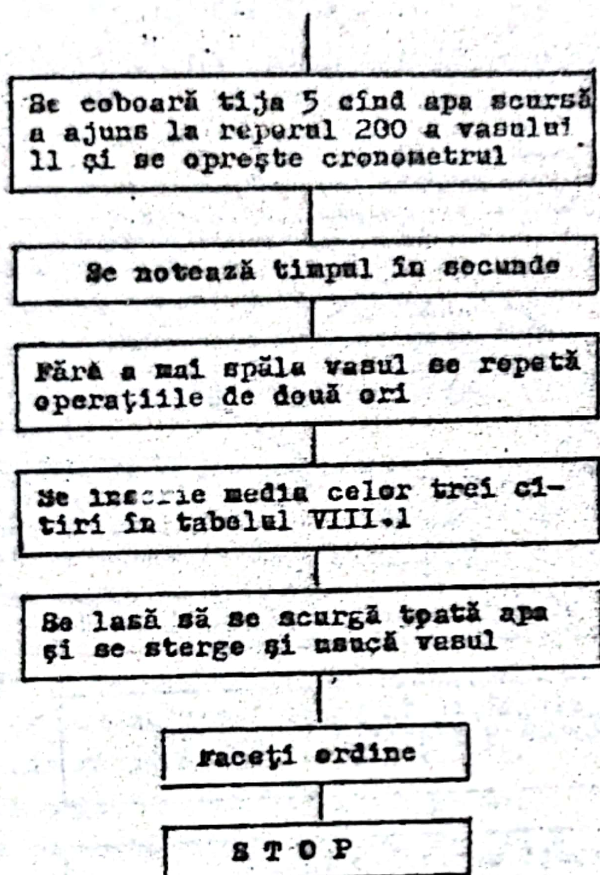
$\tau_{H_2O}$ - constanta viscozimetrului, 50-52 secunde.

Se va determina constanta unui sort de ulei mineral la mai multe temperaturi, repetîndu-se fiecare determinare de trei ori, făcîndu-se media determinărilor.

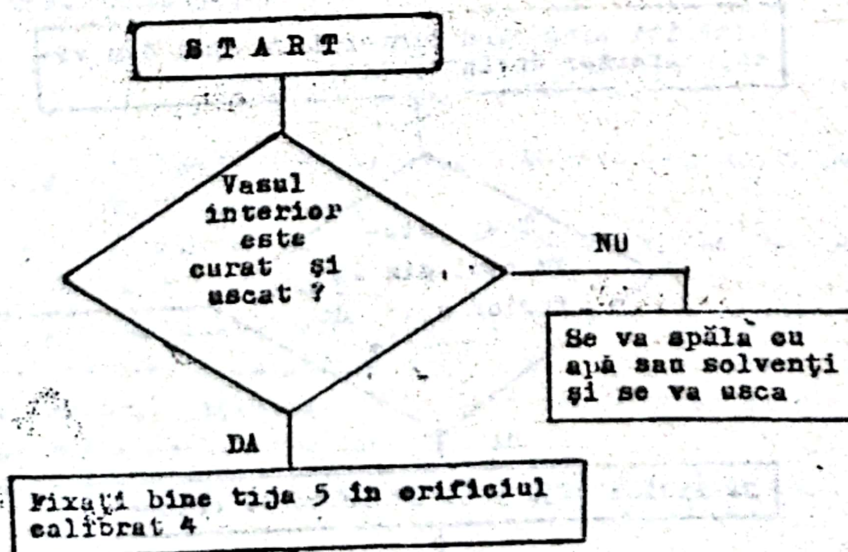
Rezultatele obținute se înscriu în tabelul VIII.1.

Schema VIII.1. Determinarea constantei viscozimetrului Engler






Schema VIII.2. Determinarea viscozităţii uleiurilor de cercetat, în funcţie de temperatură, cu aparatul Engler.



Turnați ulei în vasul interior pînă la reperele 9 ridicînd cu atenție capacul 3

așezați capacul 3 la loc

Incălziți aparatul pînă cînd baia de termostatare atinge temperatura de 30° C.

DA

Temperatura uleiului este tot de 30 °C

NU

Se ridică tija 5 și se pornește cronometrul

Se coboară tija 5 cînd uleiul scurs a ajuns la reperul 200 a vasului 11 și se oprește cronometrul.

Se notează timpul în secunde

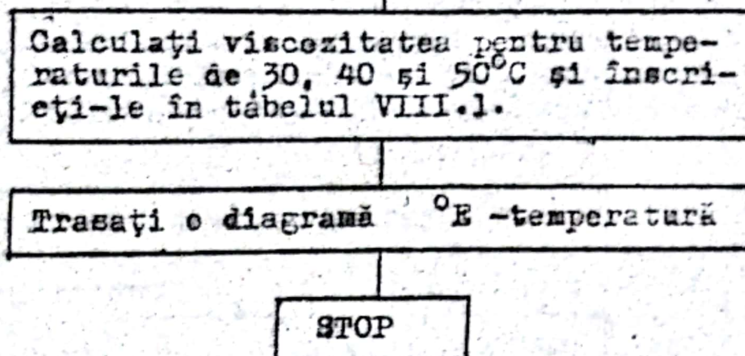
Se repetă operația de două ori la aceeași temperatură.

Media celor trei determinări se scrie în tabelul VIII.1

Se repetă determinările pentru temperaturile de 40 și 50° C.

Curățați și uscați bine vasul interior și întreg aparatul

Faceți ordine pe masa de lucru




Tabelul VIII.1

Datele obţinute la determinarea viscozităţii Engler

| Produsul cercetat : | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Nr. det. | Temperatura, °C | $\tau_t$, sec. | $\tau_{H_2O}$ sec | $\mu$, °E |
| | | | | |

Pentru verificarea constantei aparatului şi determinarea viscozităţii uleiurilor de cercetat se vor executa operaţiile din schemele de lucru VIII.1 şi VIII.2.

Lucrarea VIII.2.

## DETERMINAREA PUNCTULUI DE INFLAMABILITATE SI DE APRINDERE

Scopul lucrării. Insuşirea modului de lucru şi aparatul Marcusson pentru determinarea punctului de inflamabilitate şi a punctului de aprindere a unui ulei lubrifiant. Inţelegerea semnificaţiei şi importanţei acestora.

Definiţie. Prin punct de inflamabilitate, se înţelege temperatura la care o probă de produs petrolier, încălzită în condiţii determinate, degajă o cantitate de vapori care împreună cu aerul, formează un amestec combustibil ce se aprinde la contactul cu flacăra.

Cantitatea de vapori acumulată la suprafaţa oricărui lichid combustibil, depinde de compoziţie, de temperatură, de construcţia aparatului şi de condiţiile de lucru. Dacă proba de cercetat este încălzită la o temperatură mai ridicată, la care se degajă o cantitate mai mare de vapori, astfel încît după aprinderea explozivă

să continue arderea, temperatura la care se produce acest fel de aprindere, se numeşte "punct de ardere" al produsului în aparatul respectiv.

Cunoaşterea punctului de inflamabilitate şi de ardere a unui ulei lubrifiant, dă indicaţii cu privire la pericolul de aprindere în timpul întrebuinţării sau chiar în timpul depozitării.

In general, aparatele pentru determinarea punctului de inflamabilitate, servesc şi la determinarea punctului de aprindere.

In cazul uleiurilor lubrifiante, adică produse cu punct de inflamabilitate şi de ardere ridicat, determinarea acestora se face cu ajutorul aparatului Marcusson.

Aparatura

- aparat Marcusson complet conform fig. VIII.3;
- bec Teclu pentru încălzirea băii de nisip;

Substanţe

- ulei de cercetat proaspăt şi uzat.

Descrierea aparatului Marcusson şi modul de lucru. Aparatul Marcusson, fig. VIII.3 constă dintr-un creuzet 2, de porţelan sau de fontă, introdus într-o baie de nisip 1, încălzită electric sau cu un bec de gaz.

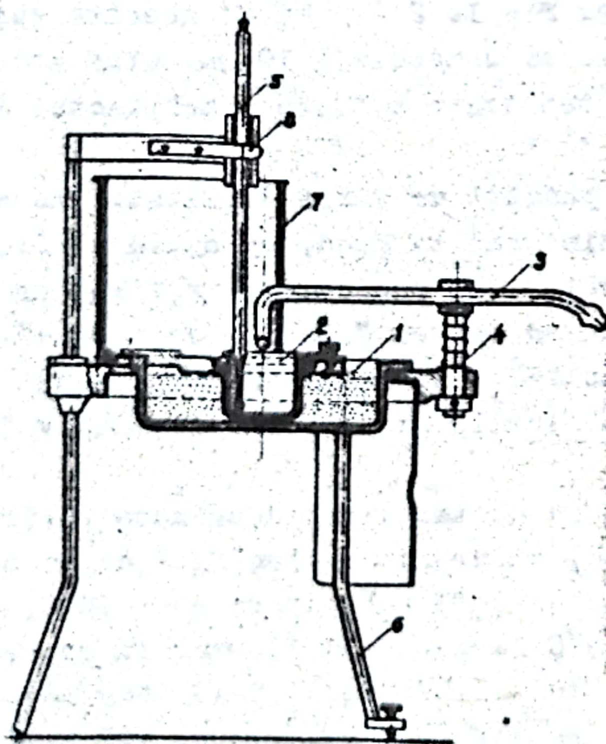



Fig.VIII.3. Aparatul Marcusson:
1- baie de nisip; 2-creuzet de porţelan; 3-bec; 4- ax; 5-termometru ; 6-picioare; 7-apărătoare de tablă; 8-clemă.

Creuzetul aparatului are diametrul și înălțimea de 40 mm și este prevăzut în interior cu două repere circulare, la 10 și respectiv 15 mm, de la marginea superioară.

In cazul fracțiunilor grele de cercetat, proba se toarnă pînă la reperul de jos, iar în cazul fracțiunilor ușoare, pînă la reperul superior.

Temperatura probei, se măsoară cu ajutorul termometrului 5 (40 - 260°C pentru produsele mai ușoare sau 190 - 410°C, pentru cele mai grele). Termometrul este fixat în clema 8, în așa fel încît bulbul acestuia să fie la o înălțime de circa 2 mm de fundul creuzetului. Pentru a se evita unele erori inadmisibile se recomandă ca aparatul să se așeze într-un loc lipsit de curenți de aer și întunecos. De asemenea, baia de nisip se încălzește în așa fel, ca pînă la vreo 30°C sub punctul de aprindere presupus pentru produsele cu punct de aprindere sub 250°C, și la vreo 50°C sub punctul de aprindere presupus pentru produsele ce se aprind peste 250°C, temperatura să urce cu 5-7°C pe minut, iar de aici înainte, numai cu 3°C pe minut (± 0,5°).

De la această temperatură se încearcă aprinderea la, fiecare grad Celsius, apropiindu-se becul 3, cu flacăra de aprindere, de suprafața lichidului și rotindu-se încet timp de 2-4 secunde, astfel încît vîrful flăcării să fie la 2 - 3 mm de această suprafață. Lungimea flăcării nu trebuie să depășească 10 mm. Cînd apare o licărire precisă, se citește temperatura, care este"punctul de inflamabilitate".

După ce s-a stabilit punctul de inflamabilitate, se continuă încălzirea, încercîndu-se din grad în grad, cu ajutorul flăcării de aprindere, care este temperatura la care uleiul aprins, arde continuu, la suprafață, stabilidu-se astfel "punctul de ardere". Pentru uleiurile ușoare, el este cu 15° mai ridicat decît punctul de inflamabilitate, iar pentru uleiurile grele, cu aproximativ 35° mai sus.

Ca rezultat, se ia media aritmetică a două determinări, admițindu-se la repetabilitate, diferențe maxime față de această medie ± 3°C în cazul punctelor de inflamabilitate sub 250°C, de 4°C între 250 și 300°C și de ± 5°C la peste 300°C, iar la reproductibilitate, cu cîte 1°C, peste aceste diferențe (STAS 5489-56).

Rezultatele obținute, se vor consemna în tabelul VIII.2.

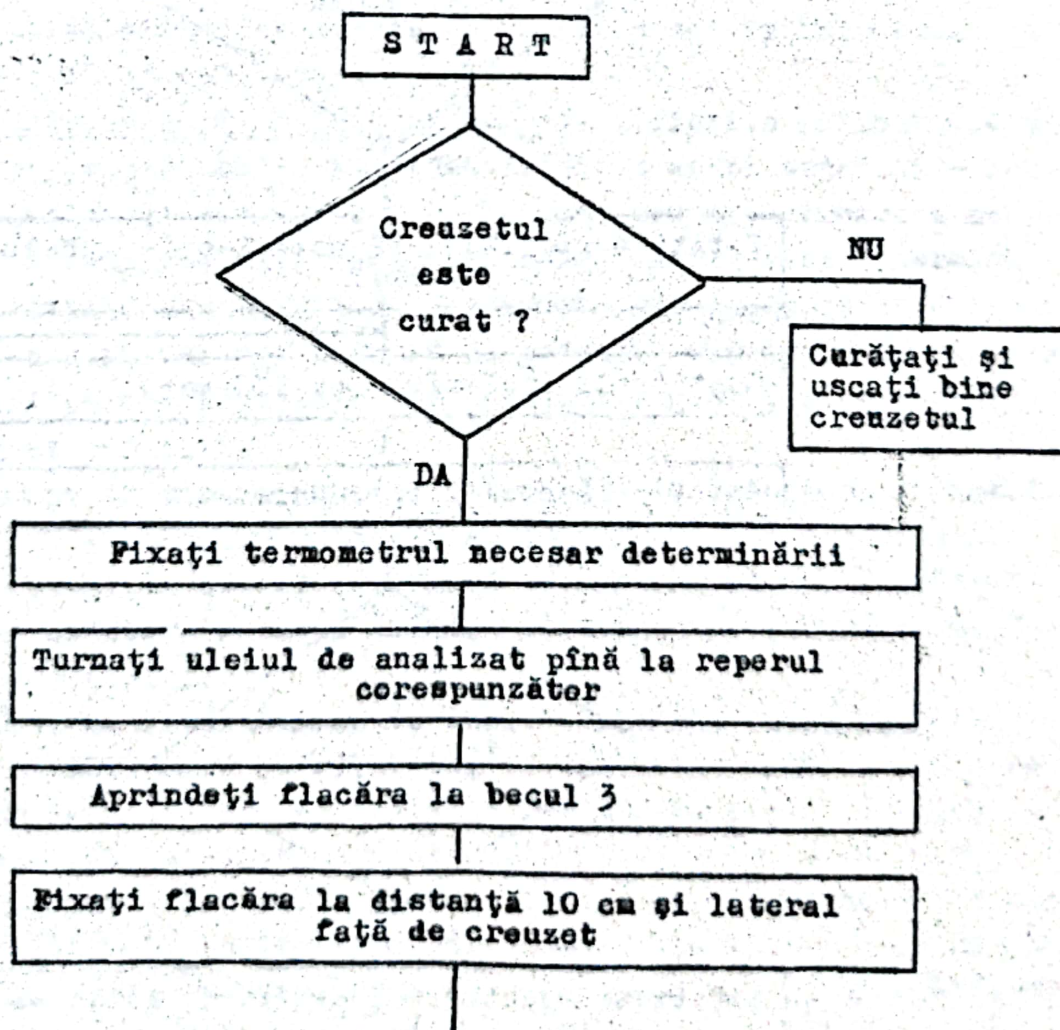
Tabelul VIII.2

Punctul de inflamabilitate şi de ardere a uleiurilor cercetate

| Nr. | Produsul cercetat | Punct de inflamabilitate, °C | Punct de ardere, °C | Observaţii |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |

Rezultate reproductibile se vor obţine dacă, de fiecare dată, se va urma schema VIII.3 în care sînt prezentate succesiunea operaţiilor.

Schema VIII.3. Determinarea punctului de inflamabilitate şi de ardere a uleiurilor cu aparatul Marcusson.



Aprindeţi becul Teclu de încălzire sau, în cazul unui Marcusson electric, conectaţi-l la reţeaua electrică

Fixaţi viteza de încălzire de 6± 1°C/min.

La 50°C sub punctul de inflamabilitate presupus, reglaţi viteza de încălzire la 3°C/min.

Incercaţi aprinderea după fiecare urmare a temperaturii cu 1°C

Are loc prima inflamare a suprafeţei uleiului ?

NU → Continuaţi încălzirea

DA

Citiţi temperatura şi notaţi-o în tabelul VIII.2

Continuaţi încălzirea cu 1°C/min.

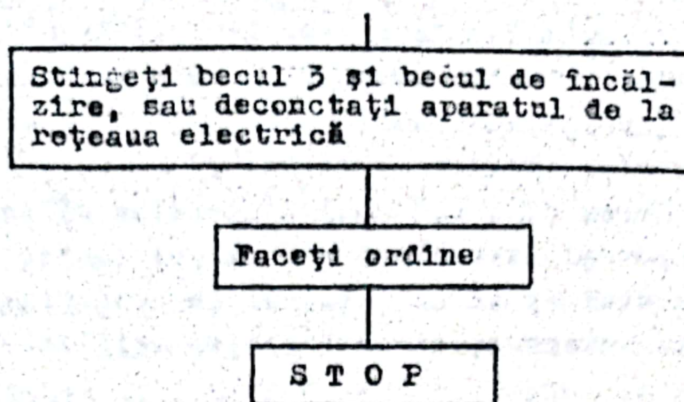
Incercaţi aprinderea

Uleiul arde şi după îndepărtarea flăcării

NU

DA

Citiţi temperatura de ardere şi notaţi-o în tabelul VIII.2




Lucrarea VIII.3.

DETERMINAREA CIFREI DE ACIDITATE

Scopul lucrării. Insușirea metodei de determinare a cifrei de aciditate la uleiuri proaspete și la uleiuri uzate. Corelarea modificării cifrei de aciditate cu parcursul în kilometri, în cazul unui ulei de motor de automobil.

Definiție și unități de măsură. Uleiurile rafinate neaditivate și proaspete conțin mici cantități de acizi organici - aciditatea organică și urme de acid sulfuric, rămas ca urmare a neutralizării incomplete după rafinarea acidă, aciditatea minerală. Aciditatea totală a uleiurilor se exprimă prin cifra de aciditate, adică prin cantitatea de hidroxid de potasiu, exprimată în miligrame, necesară pentru neutralizarea acizilor organici și minerali dintr-un gram de ulei.

Intrucît în timpul exploatării, cifra de aciditate se modifică, uleiul se aditivează cu unele substanțe cu caracter alcalin care pot neutraliza acizii puternici ce apar în uleiuri, datorită contactului acestora cu unii produși rezultați prin arderea sulfului din combustibili.

Rezerva de alcalinitate se exprimă prin cifra de bazicitate, mărime ce se determină prin titrare cu acid clorhidric și care se exprimă tot în miligrame hidroxid de potasiu pe gramul de ulei.

Standardul de calitate a uleiurilor neaditive M 20, M 30, M 40, M 50 (STAS - 751 - 70) prevede că aciditatea minerală și alcalinitatea trebuie să fie zero, iar aciditatea organică de maximum 0,05 mg KOH/g ulei. Pentru uleiurile multigrad Extra, STAS 9171-73 prevede cifra de bazicitate de 1 mg KOH/g ulei.

Prezența acizilor în uleiurile lubrifiante mărește corozivitatea acestora, acțiune sporită și sub acțiunea gazelor de carter care conțin o mare cantitate de vapori de apă, produse de oxidare a sulfului etc.

Cunoașterea cifrei de aciditate și a cifrei de bazicitate la uleiul proaspăt și la același ulei în exploatare, permite să se aprecieze momentul optim de înlocuire a acestuia. Pentru aceasta se aplică metoda intersecției curbelor de aciditate și de alcalinitate.

In fig. VIII.4, se dă diagrama de variație a acidității și bazicității în cazul uleiului Extra, folosit într-un motor ER 211.

Conform cu diagrama din fig. VIII.4, uleiul trebuie schimbat pe un parcurs de 3.000 km. Dacă rezerva alcalină a uleiului este mai mare, intersecția celor două curbe are loc după un parcurs mai mare, astfel la uleiul Super 1 aceasta este de 6.000 km.

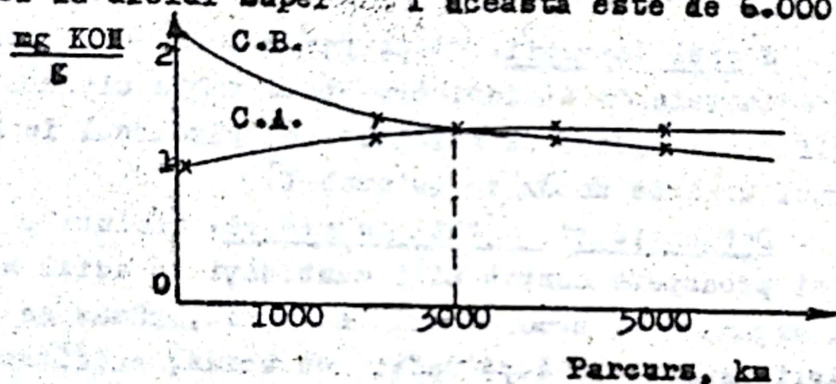



Fig.VIII.4. Aprecierea momentului optim de schimbare a uleiului prin metoda intersecției curbelor de aciditate și de bazicitate.

In prezenta lucrare se descrie numai modul de determinare a cifrei de aciditate și, partea practică a lucrării constă în determinarea acestui indicator la un ulei proaspăt și la același tip de ulei, după o utilizare pe parcursuri diferite, exprimate în mii de kilometri.

Aparatura

- 3 flacoane conice de 250 $cm^3$;
- biuretă automată de 50 $cm^3$;
- sticle picurătoare cu indicatori.

Reactivi

- mostre de ulei de cercetat;
- solvent benzen/alcool = 2:1 ;
- soluție titrată de KOH 0,1 n ;

- indicatori de culoare fenolftaleină şi timolftaleină

Efectuarea determinării. Intr-un flacon conic de 250 ml, curat şi perfect uscat, se cîntăreşte la balanţa analitică, o probă de 3 - 5 g ulei lubrifiant, după cum aciditatea uleiului este mai mare sau mai mică. Pentru dizolvarea probei, se adaugă 30 ml solvent format din benzen şi alcool etilic absolut în raportul 2:1, în prealabil neutralizat cu o soluţie alcoolică de KOH n/10, în prezenţă de fenolftaleină ca indicator. Apoi se titrează aciditatea totală cu o soluţie alcoolică de KOH n/10 pînă la apariţia culorii roz persistent. Pentru uleiurile de culoare închisă se recomandă să se folosească drept indicator de culoare timolftaleina.

Pentru fiecare mostră de ulei se fac trei determinări şi rezultatul se ia media acestora.

Datele analizei sînt înscrise în tabelul VIII.3.

Tabelul VIII.3
Datele experimentale referitoare la determinarea cifrei de aciditate a uleiurilor.

| Nr. det. | Felul uleiului | Parcursul, km | Proba, g | N, ml KOH | T, g KOH/ml | C.A., mg KOH/g |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | |

Cifra de aciditate se calculează cu relaţia :

$$C.A. = \frac{N.T}{a} \cdot 1000 \quad mg\ KOH/g \qquad (12)$$

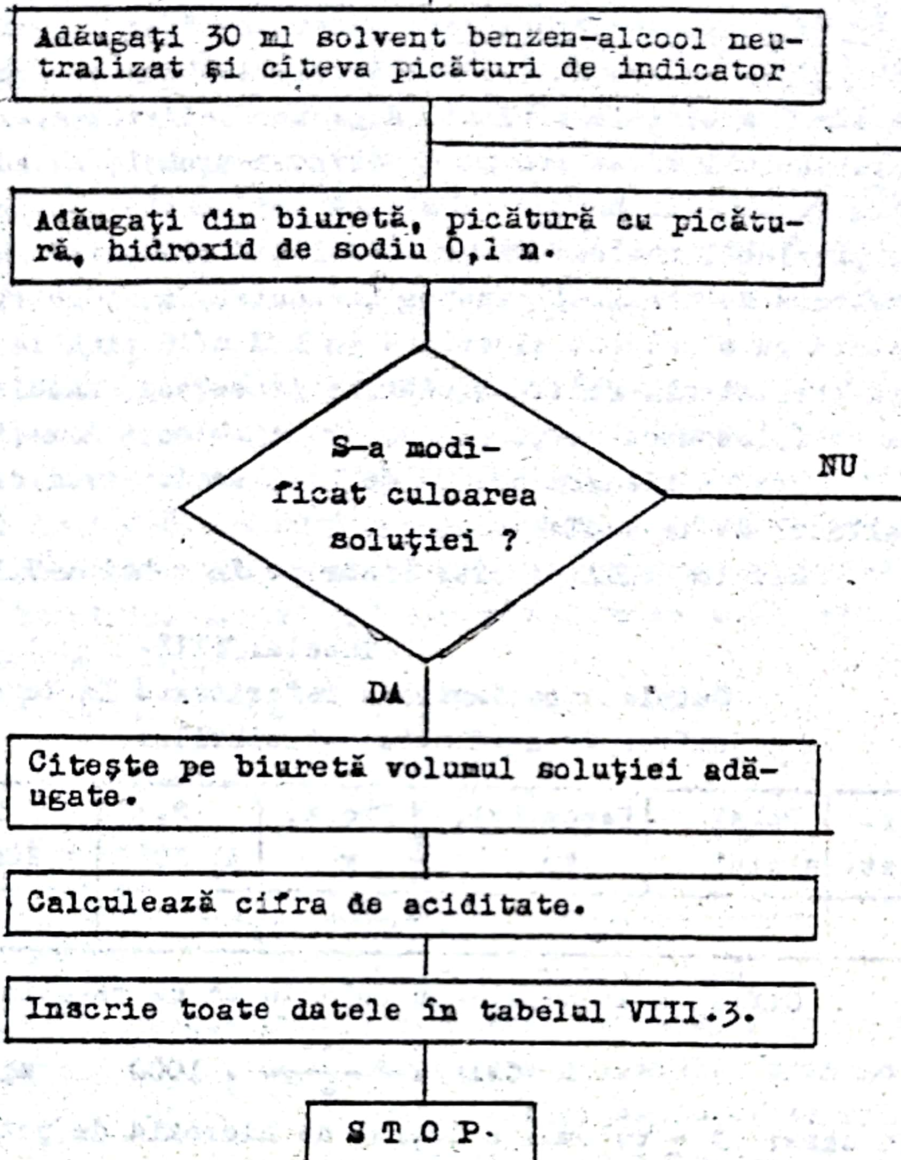
în care: N - volumul soluţiei de hidroxid de potasiu consumat la titrare, în ml;
T - titrul soluţiei de hidroxid de potasiu, g/ml;
a - masa probei de ulei, în g.

In rezumat, determinarea se va executa conform schemei VIII.4

Schema VIII.4. Determinarea cifrei de aciditate a uleiurilor lubrifiante.

START

Cîntăreşte 3-5 g ulei de cercetat într-un flacon conic de 250 ml.




Lucrarea VIII.4.

DETERMINAREA PUNCTULUI DE PICURARE A UNSORILOR LUBRIFIANTE

Scopul lucrării. Insușirea tehnicii de determinare a punctului de picurare folosind aparatul Ubbelohde. Corelarea datelor obținute cu compoziția unsorilor cercetate.

Definiție și aspecte teoretice. Unsorile lubrifiante sînt substanțe complexe semisolide - sisteme coloidale - alcătuite dintr-o fază lichidă (mediu de dispersie constînd din ulei mineral sau sintetic) și o fază solidă dispersă (săpunuri, hidrocarburi

solide și aditivi) cunoscute sub denumirea de unsori consistente. Faza de dispersie reprezintă cam 75 - 90% din greutatea unsorii și este formată din uleiuri minerale ușoare sau mijlocii bine rafinate și, în cazuri speciale, din uleiuri sintetice. Uleiul imprimă unsorii consistente proprietăți lubrifiante, iar faza dispersă formează carcasa structurală, conferindu-i însușiri specifice. Drept fază dispersă se folosesc săpunuri alcaline, alcalino-pămîntoase sau săpunuri ale metalelor ușoare și grele și hidrocarburi solide (parafine, cerezine etc.). Uneori se folosesc componenți solizi anorganici sau organici (grafit coloidal, negru de fum, silicagel, praf de aluminiu sau de zinc, sulfură de molibden, bentonită etc.).

Stabilizarea dispersiei, mărirea rezistenței la oxidare, mărirea aderenței și mărirea rezistenței la coroziune se face cu ajutorul unor aditivi.

După domeniul de folosire, deosebim: unsori consistente de uz general, ~~angrenaje cu roți dințate etc.~~; unsori consistente de protecție împotriva coroziunii (vaseline); unsori consistente de etanșare etc.

Principalele caracteristici fizico-chimice și de exploatare ale unsorilor consistente sînt: omogenitatea, limita de rezistență, punctul de picurare, penetrația, viscozitatea, stabilitatea coloidală, stabilitatea chimică, conținutul de impurități mecanice și conținutul de apă.

In prezenta lucrare se descrie aparatura și modul de lucru pentru determinarea punctului de picurare a unsorilor consistente.

Punctul de picurare este temperatura la care din masa unsorii consistente se desprinde prima picătură, în condițiile metodei de analiză STAS 37-67, utilizînd aparatul Ubbelohde.
Această caracteristică este foarte importantă pentru exploatare întrucît permite să se aprecieze temperatura maximă de utilizare a unsorii în exploatare. Se consideră că, pentru a asigura o ungere bună, punctul de picurare al unsorii trebuie să fie cu 15-20°C mai mare decît temperatura maximă de regim din locurile unse.

<u>Aparatura</u>

- Aparat Ubbelohde original sau modificat ca cel din figura VIII.5;
- pahar Berzelius de 500 $cm^3$;
- eprubetă largă;
- dop perforat;
- stativ;
- cleme;

- sită de azbest;
- bec de gaz;
- rondele de hîrtie albă.

Reactivi

- probe de unsoare consistentă;
- glicerină;
- spatulă;
- capsulă de porțelan.

Descrierea aparatului Ubbelohde

Aparatul Ubbelohde pentru determinarea punctului de picurare a unsorilor lubrifiante este prezentat în fig. VIII.5.

Acesta constă dintr-un termometru special 1, prevăzut la partea inferioară în direcția bulbului cu mercur, cu un inel metalic 2, fixat rigid pe termometru, de care se fixează prin intermediul tubului metalic 3, niplul metalic sau de sticlă 4, avînd la partea inferioară un orificiu de scurgere cu diametrul de circa 3 mm .

Modul de lucru. In afară de aparatul Ubbelohde, pentru efectuarea determinării punctului de picurare, este necesar și un sistem de încălzire, așa cum se prezintă în fig. VIII.6.

După cum se vede din fig. VIII.6, aparatul se încălzește indirect. Pentru aceasta, aparatul 1 este montat prin intermediul dopului perforat 3 în eprubeta de sticlă 2. Eprubeta are diametrul de circa 40 mm și lungimea de 180-200 mm. Aparatul astfel montat se introduce în baia de încălzire 4, cu apă sau cu ulei, așezată pe sita de azbest 5 de pe trepiedul 6. Sub această sită se găsește becul de gaz 7. Pentru măsurarea temperaturii băii de încălzire, aceasta este prevăzută cu termometrul 9, fixat de stativul 8 prin intermediul clemei 10.

Pe fundul eprubetei 2, la fiecare determinare se așează o hîrtie albă, la o distanță de circa 25 mm de marginea inferioară a niplului aparatului.

Cu ajutorul unei spatule metalice se iau trei porțiuni egale de probă, din locuri diferite a masei de unsoare prezentată spre analiză și se amestecă într-o capsulă de porțelan. Din proba astfel pregătită, se umple niplul 4, avînd grijă să nu se formeze incluziuni de aer, după care acesta se montează în tubul metalic 3, prevăzut cu filet sau cu două știfturi de fixare.

Se montează aparatul în eprubeta 2, avînd grijă să se introducă și hîrtia 11, după care se introduce în paharul 4 și se fixează

de stativul 8, cu clema 10. Se începe încălzirea, şi cînd se ajunge

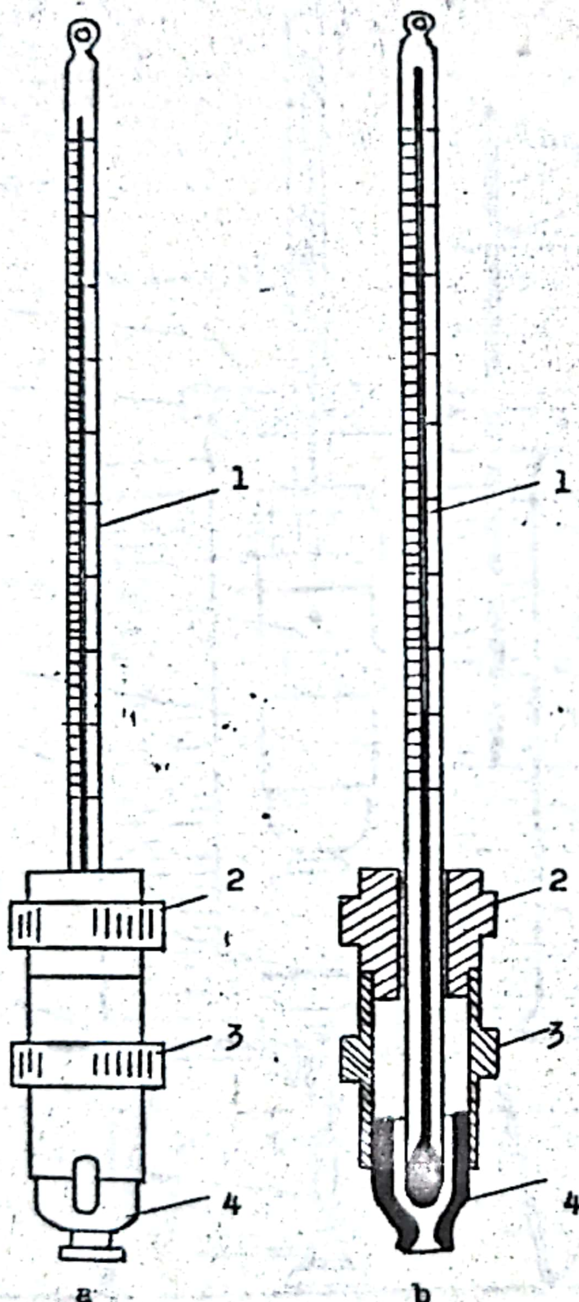



Fig.VIII.5. Aparatul Ubbelohde
a- vedere exterioară;
b- secţiune longitudinală.
1- termometru; 2-inel metalic; 3- tub metalic; 4-nipla.

la o temperatură cu 20°C mai mică decît punctul de picurare presupus, se reglează încălzirea în aşa fel, încît temperatura să crească cu o viteză de circa 1°C/min. In tot timpul determinării, lichidul din baia de încălzire se va agita cu o baghetă.

Punctul de picurare a produsului respectiv se consideră temperatura la care se desprinde prima picătură de nipla, iar în cazul produselor care nu formează picături ci se întind, temperatura în momentul în care coloana de produs a atins hîrtia de pe fundul eprubetei.

Rezultatul se exprimă ca media a două determinări paralele care nu trebuie să difere cu mai mult de 1°C.

Se va determina punctul de picurare a unei unsori consistente de uz general (U 15 Ca 2 sau U 80 Ca 0) şi a unei unsori lubrifiante pe bază de săpunuri de Na-Ca pentru rulmenţi (Rul 100 Ca 3 sau Rul 145 Na 3).

Rezultatele se vor prezenta în tabelul VIII.4.

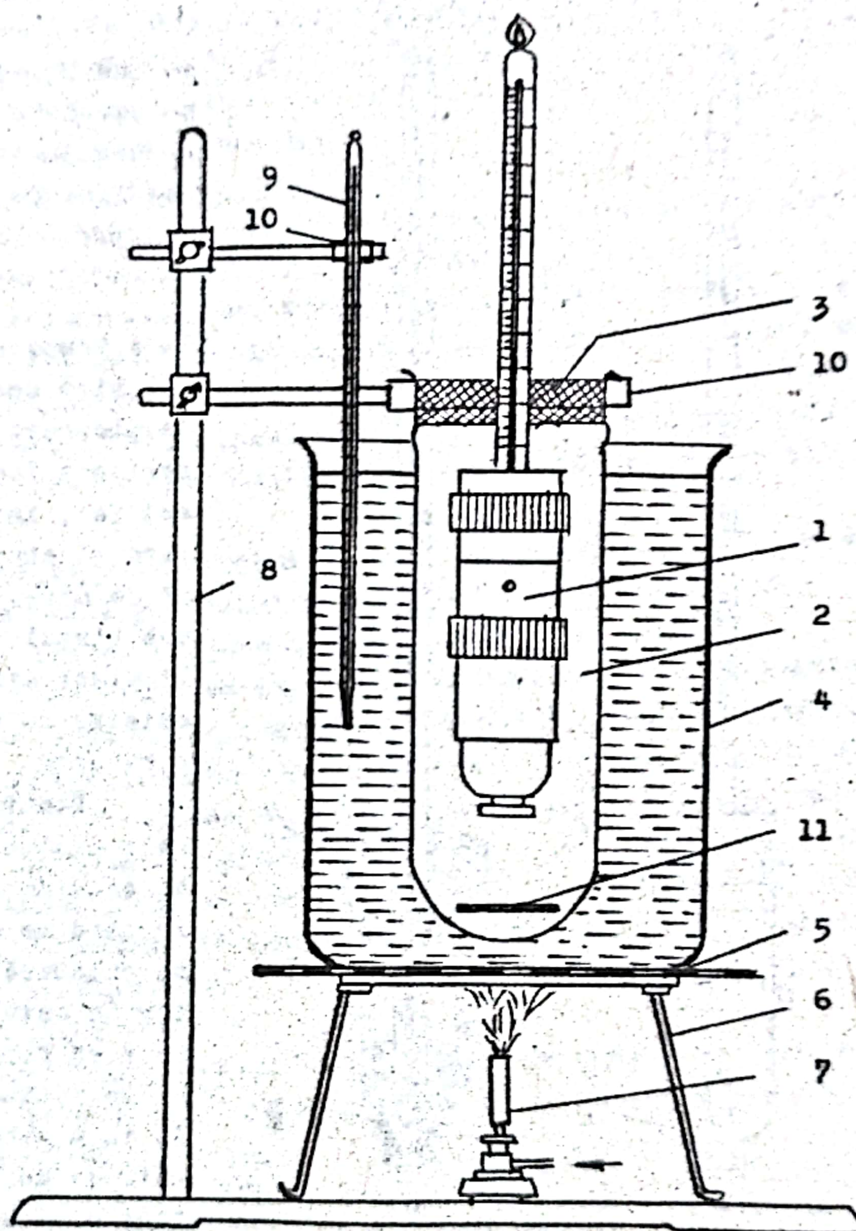



Fig. VIII.6. Aparat Ubbelohde montat în baia de încălzire.

1-aparat Ubbelohde; 2-eprubetă de sticlă; 3-dop perforat; 4-pahar; 5- sită de azbest; 6-trepied; 7-bec de gaz; 8-stativ; 9-termometru; 10 -cleme; 11-hîrtie albă .

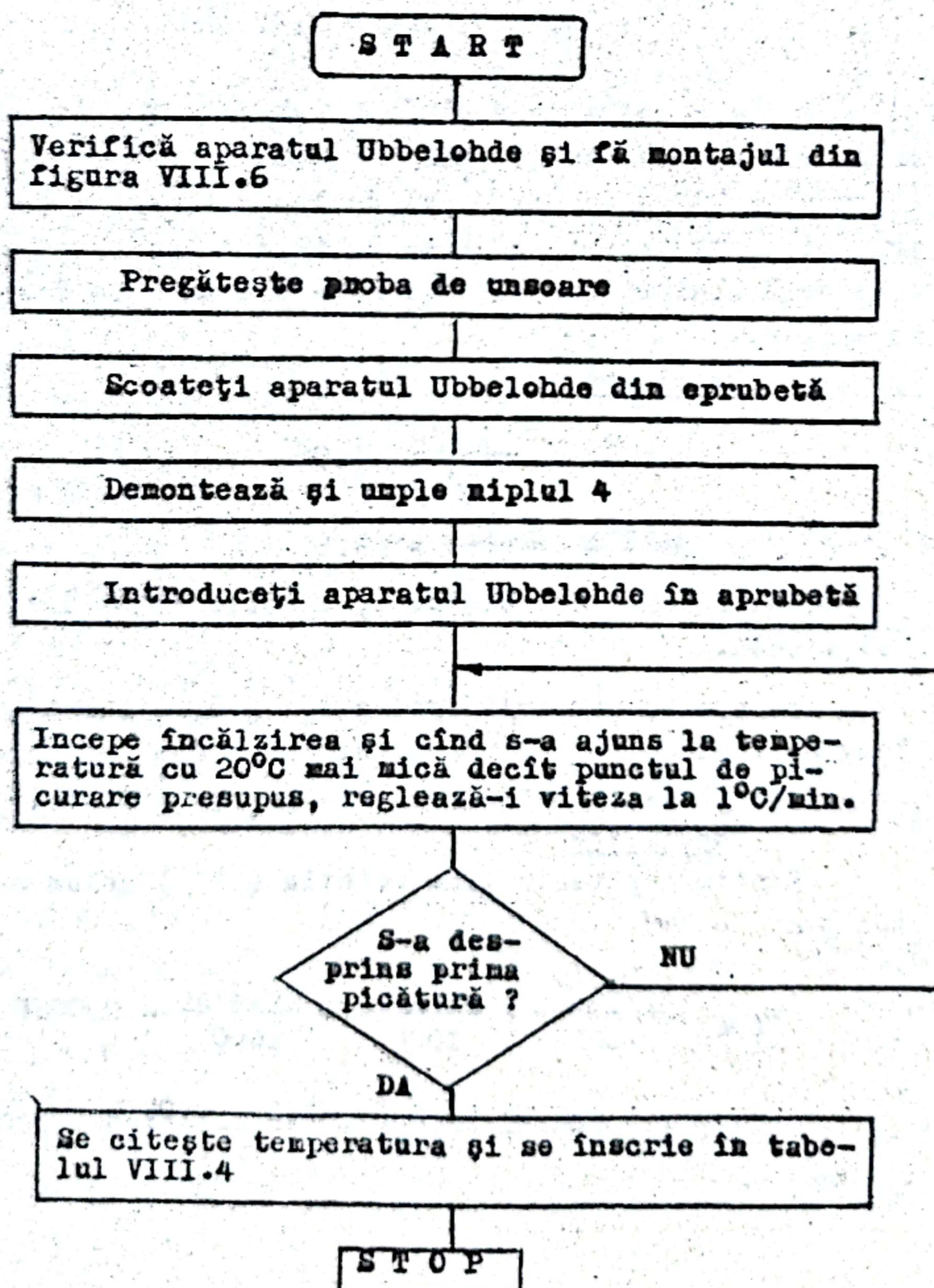
Tabelul VIII.4

Punctul de picurare a unsorilor lubrifiante cercetate

| Nr. crt. | Felul unsorii | Punctul de picurare, °C | Observații |
| --- | --- | --- | --- |
| | | | |

Modul de lucru poate fi rezumat prin operațiile prezentate în schema VIII.5.

Schema VIII.5. Determinarea punctului de picurare a unsorilor lubrifiante.



Probleme rezolvate

1. La determinarea viscozității Engler a unui ulei de cercetat, 200 ml probă s-au scurs într-un timp de 1 minut și 20 secunde la temperatura de 25°C. Să se calculeze viscozitatea Engler și viscozitatea cinematică, știind că constanta aparatului a fost de 51 secunde.

Rezolvare

$$\mu°E = \tau_t / \tau_{20} = 80/51 = 1,57$$

Intrucît $\mu°E < 10$, viscozitatea cinematică se determină cu relația :

$$\nu = 7,32 \cdot \mu°E - \frac{6,31}{\mu°E} = 7,32 \cdot 1,57 - \frac{6,31}{1,57} =$$

$$= 11,49 - 4,02 = 7,47 \text{ cSt}$$

2. Se compară două uleiuri lubrifiante. In primul caz, o probă de 200 ml ulei curge prin viscozimetrul Engler în 3 minute și 22 secunde la 23°C. In cel de-al doilea caz, proba de 200 ml ulei curge prin viscozimetru în 250 secunde la aceeași temperatură. Care din cele două uleiuri are viscozitatea mai mare la temperatura dată ? (c = 51 s).

Rezolvare

$$\mu_I°E = \frac{202}{51} = 3,96$$

$$\mu_{II}°E = \frac{250}{51} = 4,90$$

Comparînd rezultatele obținute, se observă că uleiul al doilea este mai viscos.

3. Pentru neutralizarea a 2,4 g ulei lubrifiant dizolvat în benzen și alcool (2:1) s-au consumat 1,2 ml soluție KOH 0,1n. Să se calculeze cifra de aciditate totală a uleiului. ($E_{KOH}$= 56).

Rezolvare

Pentru a putea aplica relația ( 12 ) aflăm mai întîi titrul soluției de KOH.

$$T_{KOH} = \frac{n \cdot E_{KOH}}{1000} = \frac{0,1 \cdot 56}{1000} = \frac{0,1 \cdot 56}{1000} = 0,0056 \text{ g/ml}$$

$$C.A.T = \frac{V \cdot N \cdot T}{a} \cdot 1000 = \frac{1,2 \cdot 0,0056}{2,4} \cdot 1000 = 2,8 \text{ mg KOH/g}$$

4. Pentru determinarea acidității organice a unui ulei lubrifiant se extrag acizii din 20 ml produs ($\rho$ = 0,9 g/cm$^3$) cu 50 ml alcool etilic neutru. Se titrează jumătate din extractul alcoolic cu 1,5 ml sol. KOH 0,05 n. Se calculează cifra de aciditate organică a uleiului.

Rezolvare

$$T_{KOH} = \frac{n \cdot E_{KOH}}{1000} = \frac{0,05 \cdot 56}{1000} = 0,0028 \text{ g/ml}$$

$$C.A.O = 2 \cdot \frac{N \cdot T_{KOH}}{V_{ulei}} \cdot 2 = 2 \cdot \frac{1,2 \cdot 0,0028}{20 \cdot 0,9} \cdot 1000 =$$

$$= 0,37 \text{ mg KOH/g}$$

Probleme propuse

1. Se determină variația viscozității Engler cu temperatura la două uleiuri lubrifiante folosind un viscozimetru a cărei constantă este 50 s. La primul ulei, proba de 200 ml curge prin viscozimetru în 3 minute 30 secunde la 20°C, 2 minute 30 secunde la 40°C și 1 minut 20 secunde la 60°C. La cea de-al doilea ulei, proba de 200 ml curge în 200, 100 și 50 secunde la 25, 50 și respectiv 70°C. Să se arate grafic care din cele două uleiuri are o variație mai mică a viscozității cu temperatura și la ce temperatură au aceeași viscozitate.

Răspuns: primul ulei; ~28°C .

2. La determinarea viscozității Engler a unui ulei uzat, 200 ml probă s-au scurs în 10 minute și 20 secunde la temperatura de 30°C printr-un aparat cu constanta de 50 s. Să se calculeze viscozitatea Engler și viscozitatea cinematică.

Răspuns: $\mu$ = 12,4°E, $\nu$ = 91,76 cSt.

3. Extractul alcoolic al unei probe de 10 ml ulei lubrifiant ($\rho$ = 0,89 g/cm$^3$) este neutralizat cu 0,4 ml soluție KOH 0,1 n. Să se calculeze cifra de aciditate organică a uleiului.

Răspuns : C.A.O. = 0,250 mg KOH/g.

4. Două uleiuri lubrifiante A și B se supun analizei, după aceeași perioadă de utilizare în condiții diferite, prin intermediul cifrei de aciditate organice. In cazul A, extractul alcoolic al unei probe de 15 ml ulei ($\rho$ = 0,9 g/cm$^3$) se neutralizează cu 2 ml KOH 0,05 n, iar în cazul B, extractul alcoolic al unei probe de 20 ml ulei ($\rho$ = 0,87 g/cm$^3$) se neutralizează cu 5 ml KOH 0,02 n

Care din cele două uleiuri lubrifiante prezintă un grad de uzură mai ridicat ?

Răspuns : uleiul A.

5. Pentru determinarea acidității totale a unui ulei lubrifiant, soluția în care s-au dizolvat acizii conținuți în 5 g ulei a fost neutralizată cu 1,9 ml soluție KOH 0,1 n. Extractul alcoolic al unei probe de 20 ml din același ulei ($\rho$ = 0,9 g/cm$^3$) a fost neutralizat cu 2,5 ml soluție KOH tot 0,1 n, pentru determinarea acidității organice. Să se calculeze cifra de aciditate minerală a uleiului.

Răspuns: C.A.M = 1,56 mg KOH/g.

## Capitolul IX

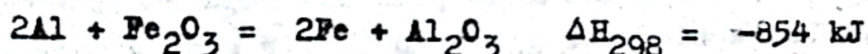
## LUCRARI DEMONSTRATIVE PENTRU CURSUL DE CHIMIE

### Lucrarea IX.1

### REACTIA ALUMINOTERMICA

1. Principiul şi scopul demonstraţiei

Aluminiul reacţionează cu majoritatea oxizilor metalici, punînd în libertate metalul şi rezultînd oxid de aluminiu. Această reacţie se foloseşte pentru obţinerea unor metale în anumite scopuri. Reacţiile de acest tip se numesc reacţii aluminotermice iar metalurgia bazată pe ele se numeşte aluminotermie. Intrucît aluminiul este un metal scump (energofag), tehnologiile aluminotermice se aplică numai în cazuri speciale. Astfel, de exemplu, sudarea şinelor de cale ferată se realizează cu un amestec de oxizi de fier şi aluminiu metalic (sub formă de pulbere), amestec numit termit :



$$2Al + Fe_2O_3 = 2Fe + Al_2O_3 \qquad \Delta H_{298} = -854 \text{ kJ}$$

Căldura degajată topeşte fierul obţinut, care curgînd între capetele şinelor, le îmbină (le sudează).

Reacţia se poate amorsa cu ajutorul unei benzi de Mg aprinse sau cu amestecul de permanganat de potasiu şi glicerină.

2. Materiale şi substanţe necesare

- creuzet de porţelan cu fundul găurit (sau un mic ghiveci de flori);
- cutie de conserve goală (sau o mică formă de turnare);
- tavă metalică;
- o cărămidă sau placă de azbest;
- trepied şi triunghi pentru creuzete;
- oxid de fier uscat 50 g;
- pulbere de Al 15 g;
- apă colorată 1 litru;
- nisip 1,5 kg;
- permanganat de potasiu 10 g;
- glicerină anhidră 5 ml;
- borcan de 500 ml;
- pahar de 1-1,5 l ;
- stingător de incendii .

3. Mod de lucru

Orificiul din fundul creuzetului (ghiveciului) se acoperă cu hîrtie. In borcan se amestecă bine oxidul de fier cu pulberea de

aluminiu şi se toarnă în creuzet (ghiveci) în strat uniform. In mijlocul amestecului se pune (într-o adîncitură) permanganatul de potasiu.

Creuzetul se pune pe stativ cu ajutorul triunghiului. Exact sub orificiul creuzetului se plasează a) forma de turnare împlîntată în grămăjoara de nisip aflată pe tavă. In varianta b) în loc de tava cu nisip se poate pune un pahar cu apă, pe fundul căruia se află un strat de nisip de 5 cm grosime. Intre creuzet şi pahar se pune atunci cutia de conserve, conţinînd apa colorată (se sprijină pe un alt triunghi plasat pe gura paharului). La rîndul său paharul trebuie să se afle pe o tavă de metal cu nisip, volumul tăvii fiind suficient, pentru a cuprinde apa din cele două vase, în cazul în care s-ar sparge paharul. Tava se pune pe o placă de azbest sau o cărămidă.

Cînd totul este pregătit, se pune glicerina (cu o pipetă sau seringă) peste permanganatul de potasiu. După un interval de 20-60 secunde are loc aprinderea glicerinei, iar apoi a termitului. In urma reacţiei fierul rezultat se topeşte şi curge prin orificiul din fundul creuzetului. In varianta a) el curge în forma de turnare, unde este lăsat să se răcească. In varianţa b) topitura trece prin apa colorată, topeşte fundul cutiei de conservare şi cade în pahar. In acelaşi timp apa colorată se scurge şi ea din cutia de conserve în pahar, colorînd conţinutul acestuia. Fenomenul este însoţit de degajare de fum şi abur.

Observaţii. Oxidul de fier şi aluminiul trebuie să fie bine uscate, la fel şi creuzetul, altmiteri degajarea bruscă de vapori poate azvîrli amestecul fierbinte în jur. Experimentul să nu fie executat prea aproape de studenţi. Datorită degajării de fum şi aburi este preferabil ca experimentul să se execute în aer liber.

Dacă nu are loc aprinderea la prima încercare, după cîteva minute se poate adăuga din nou $KMnO_4$ şi glicerina.

Lucrarea IX.2.

CALDURA LATENTA DE TOPIRE.
TOPITURA SUPRARACITA - PROVOCAREA CRISTALIZARII PRIN INSAMINTARE.

1. Principiul şi scopul demonstraţiei

Topirea se produce la temperatură constantă (la p = const.), cu înmagazinarea căldurii latente de topire, care contribuie la creşterea entalpiei sistemului. Invers, solidificarea are loc cu degajarea acestei călduri latente. Căldura latentă de solidificare este egală şi de semn contrar cu căldura latentă de topire, conform legii lui Lavoisier (caz particular al principiului I). In această lucrare se pune în evidenţă căldura latentă de solidificare prin creşterea temperaturii unei topituri suprarăcite, în care s-a declanşat cristalizarea prin însămînţare.

Un sistem convenabil este tiosulfatul de sodiu pentahidrat ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), care are o pronunţată tendinţă de a da topituri suprarăcite şi o temperatură de topire de 48,6 grade, suficientă pentru a pune în evidenţă încălzirea la solidificarea topiturii suprarăcite, fără a fi periculos de ridicată. Demonstraţia poate fi repetată la capitolul de cinetica cristalizării.

2. Materiale şi substanţe necesare

- flacon transparent de plastic de 0,2-0,5 l, cu dop etanş;
- baie de apă cu sursă de căldură;
- $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ de puritate fotografică, 0,5-1 kg.

3. Mod de lucru

3.1. Operaţii pregătitoare

Se umple flaconul cu cristale şi se încălzeşte pe baia de apă pînă la topire. Se completează cu cristale şi se repetă operaţia , pînă la umplerea flaconului cca 90%. Se astupă flaconul etanş şi se răceşte la robinet. Dacă în acest timp are loc cristalizarea, după solidificare completă se repetă topirea şi răcirea, pînă se obţine o topitură suprarăcită la temperatura camerei.

3.2. Demonstraţia

Flaconul rece, conţinînd topitura suprarăcită, se trece din mînă în mînă, pentru ca studenţii să se convingă că este rece şi lichidă. Se desface acum dopul şi se introduce un mic cristal din aceeaşi sare, astupîndu-se din nou flaconul. Ţinînd flaconul spre

lumină, sala poate urmări creşterea cristalelor, care se formează cu o viteză uşor sesizabilă.

Se trece apoi flaconul, care s-a încălzit, din mînă în mînă pentru a putea să simtă fiecare că flaconul este cald.

Comentariile vizează mai multe aspecte :

a) căldura latentă de topire şi legea lui Lavoisier;

b) stocarea căldurii sub formă de căldură latentă de topire;

c) cinetica de nucleaţie;

d) cinetica creşterii cristalelor.

Observaţie. Este de preferat un flacon de plastic anuia de sticlă, deoarece este incasabil. O sticlă goală de şampon este foarte potrivită în acest scop. Folosind un dop de cauciuc perforat, se poate ataşa şi un termometru, permiţînd determinarea temperaturii de topire/solidificare, deoarece flaconul se încălzeşte pînă la temperatura de echilibru lichid/solid.

Lucrarea IX.3

EXPLOZIA TERMICA

1. Principiul şi scopul demonstraţiei

Reacţiile exoterme, chiar dacă au viteză mică la început - la temperatura obişnuită -, din cauza unei energii mari de activare, E, pot duce la explozii violente, după un anumit interval de timp - numit perioadă de inducţie - din cauza creşterii temperaturii (urmarea degajării de căldură în condiţii în care pierderea de căldură spre mediu este mai mică decît cea produsă de reacţie). Creşterea temperaturii cauzează creşterea vitezei de reacţie prin creşterea constantei de viteză după legea lui Arrhenius :

$$k = A \cdot e^{-E/(RT)}$$

unde A este factorul exponenţial.

Această accelerare a reacţiei are caracterul unei avalanşe, deoarece creşterea vitezei de reacţie are ca urmare creşterea şi mai pronunţată a cantităţii de căldură degajată în unitatea de timp, şi deci a temperaturii, după legea calorimetrică :

$$dT = dQ/C$$

Q fiind căldura degajată prin reacţie, iar C capacitatea calorică a sistemului. Efectul poate fi încă amplificat dacă reacţia este

autocatalitică, adică este catalizată prin produşi de reacţie .

Se poate ilustra desfăşurarea dramatică a unui astfel de proces autoaccelerator, cu reacţia dintre permanganatul de potasiu şi glicerină anhidră.

2. Materiale şi substanţe necesare

- cărămidă (refractară);
- pipetă (poate fi oftalmologică);
- $KMnO_4$ , cristale;
- glicerină anhidră.

3. Mod de lucru

Pe cărămida refractară se pun 2-3 g de $KMnO_4$, peste el se picură 4-5 picături de glicerină. După circa 30 de secunde începe să iasă fum, iar după alte cîteva secunde amestecul se aprinde exploziv.

Lucrarea IX.4.

## VITEZA DE PROPAGARE A FLACARII

1. Principiul şi scopul lucrării

Arderea unui amestec de combustibil gazos şi aer este o reacţie înlănţuită, care se propagă în spaţiu cu o anumită viteză, sub forma unui front de reacţie (undă de reacţie). In anumite condiţii, de exemplu în spaţii deschise, zona de reacţie cunoscută sub numele de flacără se propagă cu viteze mici, de ordinul metrilor pe secundă, procesul purtînd numele de deflagraţie. Un exemplu tipic pentru o astfel de comportare îl oferă flacăra becului de gaz, în care arde amestecul de metan şi aer, realizat în partea inferioară a becului, după ce străbate tubul acestuia.

Dacă se reduce debitul de gaz (şi implicit de amestec), flacăra fuge în interiorul becului, gazul arzînd la orificiul duzei cu o flacără zisă de difuzie. La un debit prea mare, flacăra se rupe de gura becului şi se stinge. La debite moderate, conul întunecat - în care nu are loc reacţia de ardere - poate servi la calcul vitezei de deplasare a frontului de ardere. Pentru demonstrarea vitezei de ardere într-o sală de curs este mai spectaculos să se aprindă amestecul la capătul unui tub de sticlă situat în prelungirea becului. Dacă se închide gazul se poate vedea flacăra deplasîndu-se de-a lungul tubului.

2. Materiale necesare

- bec Teclu şi sursă de gaz;

- tub de sticlă de cca 1 m lungime şi cu diametrul ceva mai mare decît diametrul becului Teclu;

- chibrituri sau brichetă.

3. Mod de lucru

Se introduce tubul de sticlă peste becul de gaz, prelungind astfel becul.

Se deschide robinetul de gaz şi se aprinde amestecul de gaz şi aer la capătul de sus al tubului de sticlă. Se reglează flacăra la dimensiuni obişnuite, cît mai repede posibil, pentru a nu se încălzi tubul de sticlă.

Se închide brusc robinetul de gaz. Se observă cum flacăra parcurge tubul în jos într-un timp de circa 0,5 secunde.

Un fond negru (table) şi o lumină redusă favorizează observarea. Viteza poate fi evaluată la cîţiva metri pe secundă.

Lucrarea IX.5.

ROLUL PILELOR LOCALE IN COROZIUNE + PASIVAREA

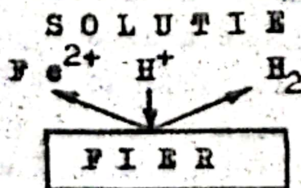
1. Principiul şi scopul demonstraţiei

Coroziunea în mediu acid se poate demonstra atît pe suprafeţe omogene, cît şi pe suprafeţe eterogene, pe care se pot forma pile locale. Suprafaţa omogenă poate fi reprezentată de o sîrmă de fier, iar cea eterogenă de o sîrmă de fier şi de una de cupru aflate în contact. Fierul trece în soluţie în mediu acid cu degajare de hidrogen, conform ecuaţiei :



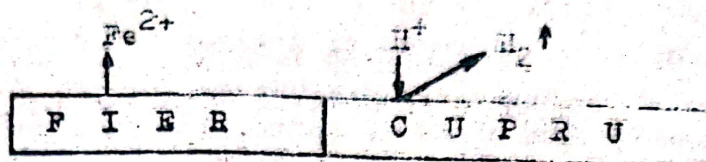
$$Fe + 2H^{+} = Fe^{2+} + H_2$$

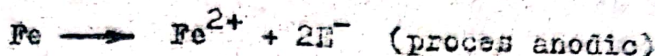
Hidrogenul se va degaja în acelaşi loc în care fierul trece în soluţie sub formă de ioni, adică pe toată suprafaţa metalului :



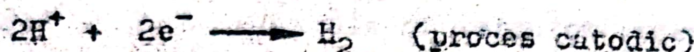

Punînd în contact fierul cu o sîrmă de cupru - imersată şi ea în soluţie - va avea loc o separare în spaţiu a celor două pro-

cese - de oxidare şi de reducere a hidrogenului - hidrogenul degajîndu-se pe sîrma de cupru :



$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ (proces anodic)



$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ (proces catodic)



$Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2$ (proces global)

Anumite substanţe ajută la formarea unui strat compact de oxid de fier - strat de pasivare - care împiedică sau reduce viteza de coroziune.

Astfel de agenţi sînt $K_2Cr_2O_4$ şi $K_3(Fe(CN)_6)$.

Experienţa ajută la înţelegerea coroziunii şi pasivării.

2. Materiale şi substanţe necesare

- sîrmă de fier;
- sîrmă de cupru;
- cutie de polistiren (de medicamente, cu cca 10 cm diametru);
- pipetă sau seringă de 1 ml;
- retroproiector;
- crocodili ;
- HCl 10% cca. 100 ml;
- dicromat de potasiu soluţie saturată, 1 ml;
- fericianură de potasiu, soluţie concentrată;
- folie de polietenă.

3. Mod de lucru

Pentru protejarea retroproiectorului placa acestuia se acoperă cu o foaie de polietenă, care depăşeşte cu ceva marginile aparatului.

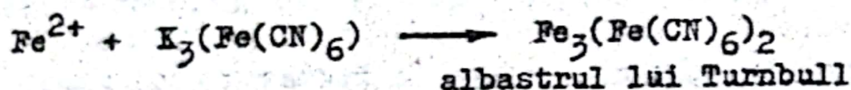
Pe foaie se pune cutia de polistiren (fără capac), conţinînd un strat de 1 cm soluţie de acid clorhidric. Se aprinde retroproiectorul şi se introduce un capăt (de cîţiva cm) al sîrmei de fier, îndoită astfel, încît să se aşeze pe fundul cutiei. Se observă degajarea bulelor de gaz (hidrogen) pe suprafaţa sîrmei. Are loc coroziunea pe suprafaţa omogenă.

Se introduce apoi sîrma de cupru, fără să se atingă de cea de fier. Nu se observă nimic: cuprul nu este atacat de HCl. Se pun în contact cele două sîrme (de Fe şi Cu), observîndu-se de această dată degajare de hidrogen pe sîrma de cupru (pe sîrma de fier degajarea

de gaz se reduce sau încetează). S-a format o pilă locală, pe sîrma de fier avînd loc procesul anodic de dizolvare a fierului sub formă de ioni feroşi, iar pe cea de cupru, procesul catodic de reducere a ionilor de hidrogen şi degajarea hidrogenului gazos. Are loc loc coroziunea pe suprafaţa eterogenă.

Se scoate acum sîrma de cupru, lăsînd-o pe cea de fier. Punînd o picătură din soluţie de $K_3(Fe(CN)_6)$ deasupra capătului sîrmei de fier, se observă :

- colorarea soluţiei în albastru, semn că fierul a trecut în soluţie :



$$Fe^{2+} + K_3(Fe(CN)_6) \longrightarrow Fe_3(Fe(CN)_6)_2$$

albastrul lui Turnbull

- degajarea de gaz se încetineşte, pe măsură ce trece timpul, datorită pasivării.

Deasupra celuilalt capăt al sîrmei se pune o picătură din soluţia de dicromat de potasiu, observîndu-se de asemenea o încetinire a degajării hidrogenului. Si dicromatul de potasiu provoacă pasivarea .

Observaţii. Pentru demonstrarea coroziunii se poate folosi şi o sîrmă de zinc, dar aceasta nu dă reacţii de culoare şi nu se pasivează. Se poate vedea bine formarea pilei locale.

Lucrarea IX.6.

## COROZIUNEA PRIN PILE LOCALE CAUZATE DE TENSIUNI MECANICE

### 1. Principiul şi scopul demonstraţiei

Coroziunea electrochimică este cel mai adesea rezultatul formării unor pile locale, ca urmare a unor proprietăţi diferite ale unor zone vecine (sau mai îndepărtate) ale suprafeţei metalice sau a mediului cu care aceasta este în contact. In acest fel în unele zone metalul va avea tendinţa mai mare de a trece în soluţie (sub formă de ioni) decît în altele. Primele vor funcţiona ca zone anodice, suferind coroziune, ultimile, ca zone catodice, pe suprafaţa lor avînd loc procesul de ionizare a oxigenului (mai rar de degajare a hidrogenului). Diferenţa de proprietăţi ale diferitelor zone poate fi de natură chimică - metale diferite în contact sau concentraţii diferite ale aliajului sau ale agenţilor chimici din mediul coroziv - dar şi de natură mecanică - tensiuni mecanice datorate unor deformări plastice.

Demonstrația de față are scopul de a pune în evidență formarea unor zone anodice de coroziune în locul în care metalul a suferit o deformare plastică (prin ciocănire), precum și dispariția acestor zone după un tratament de revenire, care înlătură tensiunile.

2. Materiale și substanțe necesare

- Retroproiector;
- capsulă Petri sau cutie de polistiren;
- cuie de fier 3 bucăți;
- folie de plastic;
- ciocan și nicovală;
- bec de gaz sau lampă de spirt;
- pahar Berzelius de 100 ml;
- baghetă;
- agar-agar 1 g;
- sol. 1% fenolftaleină 0,2 ml;
- fericianură de potasiu 5% 1 ml;
- clorură de sodiu 1,5 g;
- apă distilată 50 ml.

3. Mod de lucru

3.1. Operații pregătitoare

Se dizolvă agar-agarul și clorura de sodiu în apă la cald și se adaugă apoi, după ce s-a mai răcit puțin, soluție de fericianură și cea de fenolftaleină. Din acest amestec se toarnă un strat subțire pe fundul cutiei de polistiren lăsîndu-se să se închege.

3.2. Executarea demonstrației

Se pune folia peste placa retroproiectorului (pentru a-l proteja și pentru a putea face însemnări) și peste folie se pune cutia pregătită anterior.

Se deformează două cuie la mijloc prin ciocănire. Unul dintre ele se încălzește și se răcește încet, pentru eliminarea tensiunilor. Toate trei cuiele se pun pe stratul de agar-agar din cutie, distanțate între ele, apoi se topește restul de amestec din paharul Berzelius și se toarnă (cît mai rece posibil) peste cuie, formînd un strat uniform.

După 5 - 10 minute apare culoarea albastră (albastrul de Turnbull) în zonele corodate și culoarea roșie a fenolftaleinei, indicînd alcalinizarea mediului, ca urmare a formării ionilor hidroxil prin ionizarea oxigenului, în zonele catodice.

La cuiul nemodificat prin ciocănire se observă zone albastre la vîrf și la cap, adică acolo unde a fost deformat plastic în procesul de fabricație. La cuiul deformat de noi prin ciocănire, zona

albastră se va situa la mijloc, corespunzător locului care a suferit ecruisarea acum, iar la cuiul detensionat va apare culoarea albastră pe toată suprafața, avînd loc o coroziune uniformă pe o suprafață practic omogenă.

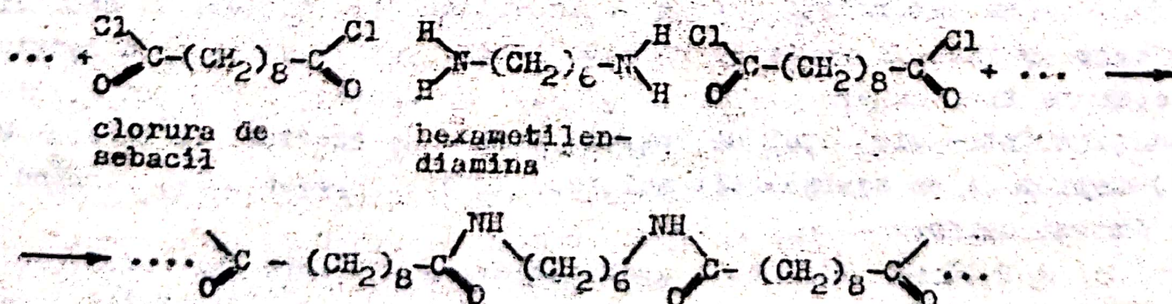
Observații. Rolul agar - agarului este de a evita curenții de convecție, care ar îngreuna observarea. Pe folie se pot scrie observații pentru indicarea zonelor catodice și anodice. Pentru a pierde mai puțin timp la curs, se poate pregăti cutia cu cuiele complet înainte de curs, cu explicațiile de pe folie cu tot, la curs proiectîndu-se zonele colorate gata formate. Pe folie se pot scrie și reacțiile care au loc.

Lucrarea IX.7.

POLICONDENSAREA LINIARA.
OBTINEREA UNEI SFORI DE POLIAMIDA (NYLON)

1. Principiul și scopul demonstrației

Obținerea nylonului se realizează prin policondensarea hexametilendiaminei cu un diacid alifatic cu 6, cu 8 sau cu 10 atomi de carbon (Nylon 66, 68 sau 610).
Se poate obține un film de polimer la interfața de separație dintre o soluție de clorură de acil în tetraclorură de carbon și una apoasă de hexametilendiamină, alcalinizată pentru a neutraliza HCl care se formează. Dacă filmul este extras, el se reformează cu o viteză suficient de mare pentru a forma o sfoară continuă prin pliere și răsucire.




Industrial nylonul se obține prin policondensare în masă.

2. Materiale și substanțe necesare

- pahar Berzelius scund de 250 ml;
- pensetă sau clește;
- baie de apă;

- baghetă de sticlă;
- eprubetă cu dop de cauciuc şi tub $CaCl_2$;
- sticle de reactivi;
- NaOH 0,75 g;
- hexametilendiamină 1,1 g;
- acid adipic, suberic sau sebacic 1 g;
- clorură de tionil 1 ml;
- dimetilformamidă;
- tetraclorură de carbon 50 ml;
- apă distilată.

3. Mod de lucru

Inainte de executarea experienţei se pregătesc soluţiile :
A. Pentru stratul apos se dizolvă 1,1 g hexametilendiamină şi 0,75 g NaOH în 15 ml apă distilată şi se pune într-o sticlă de reactivi.
B. Intr-o eprubetă se pun 1 g diacid (cu 6, 8 sau 10 atomi de C), 1 ml clorură de tionil şi 5 picături de DMF. Se pune dopul prevăzut cu tubul uscător şi se încălzeşte cu grijă eprubeta pe baia de apă (poate fi un pahar cu apă) la 50-60°C, sub nişă, pînă cînd nu se mai degajă gaze şi acidul solid a dispărut (10-15 min.). Eprubeta conţine acum clorura de acil.

4. Executarea experienţei

Conţinutul eprubetei se trece în paharul de 250 ml prin spălare cu 50 ml $CCl_4$ şi se amestecă bine. Peste această soluţie se toarnă soluţia A. La interfaţă se formează un film de polimer.

Se introduce penseta, se aprinde mijlocul filmului şi se trage afară. Pe măsură ce se trage are loc formarea în continuare a filmului, astfel că fişia de poliamidă se poate întinde pe mai mulţi metri. După spălarea cu apă, se poate întinde sfoara de polimer în mînă pentru a-i cunoaşte elasticitatea şi rezistenţa.

Observaţie. Se poate folosi direct clorura de acil, dar aceasta este nestabilă, hidrolizînd uşor de aceea reţeta de mai sus este mai bună. Soluţia de hexametilendiamină se păstrează bine, poate fi preparată în cantitate mai mare.

5. Măsuri de protecţie

- Este recomandabil să se poarte mănuşi pentru a evita contactul cu clorura de acil şi amina.
- Se va evita contactul cu pielea şi inhalarea tetraclorurii de carbon (este cancerigenă).
- Sfoara de nylon se poate înfăşura pe o sticlă învelită în hîrtie de filtru, de care aderă, şi care usucă sfoara de soluţiile aderente.

Lucrarea IX.8

POLICONDENSAREA RETICULATA. OBTINEREA UNEI RASINI UREOFORMALDEHIDICE.

1. Principiul şi scopul demonstraţiei

Pentru a arăta deosebirea dintre un polimer cu macromoleculele liniare şi o răşină cu macromolecule reticulate, se poate apela la obţinerea unei răşini ureoformaldehidice, care are avantajul că se realizează la temperatura unei băi de apă. Se demonstrează atît obţinerea, cît şi unele proprietăţi mecanice şi termice ale răşinii. Prin utilizarea unui detergent şi agitare, se poate obţine şi o răşină poroasă.

2. Materiale şi substanţe necesare

- pungi de polietilenă de 15x5 cm, două bucăţi;
- baie de apa sau pahar de 0,5 l;
- sticle de reactivi de 100 ml, două bucăţi;
- bec de gaz, trepied şi sită;
- formol, 50 ml;
- uree, 30 g;
- detergent (Deval) 10 g;
- ciocan de lipit;
- sfoară subţire.

3. Mod de lucru

3.1. Operaţii pregătitoare.

Din folie de polietenă se croiesc două pungi de 15x5 cm cu ajutorul unui ciocan de lipit şi a unei rigle de lemn.

Se prepară din uree o soluţie 50 %.

3.2. Executarea demonstraţiei

Se amestecă în cele două pungi cîte jumătate din cele două soluţii, într-una adăugîndu-se şi 1 gram de detergent.

Se leagă cei doi săculeţi la gură; cel cu detergent se leagă astfel, încît să cuprindă o cantitate de aer (pentru a putea agita soluţia). Acest săculeţ se agită bine, pînă soluţia devine spumoasă, apoi se introduce în baia de apă la circa 80°C, pînă ce conţinutul se solidifică (se termină policondensarea). Se pune de-o parte acest săculeţ şi se încălzeşte celălalt, fără agitare, de asemenea pînă la solidificare. După solidificare şi răcire se taie pungile

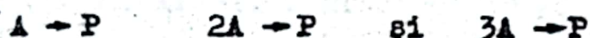
și se usucă suprafața rășinii cu hîrtie absorbantă, apoi se trece cîte o mostră prin sală, pentru a le cunoaște aspectul și proprietățile mecanice. Se poate încălzi deasupra flăcării o bucățică din rășină, pentru a se arăta comportarea ei la încălzire.

Lucrarea IX.9.

MODELAREA LA CALCULATOR : CINETICA UNOR REACTII SIMPLE

1. Principiul și scopul demonstrației

Reacțiile de ordinul 1, 2 și 3, reprezentate schematic :



$$A \rightarrow P \qquad 2A \rightarrow P \quad \text{și} \quad 3A \rightarrow P$$

pot fi modelate chimic prin schimbarea în timp a culorii conținutului unui balon - redat stilizat pe ecran - și în același timp se poate reda evoluția concentrației reactantului și a produsului de reacție în coordonate concentrație - timp. Se face astfel o legătură între concret și abstract.

Programul alăturat conține, după prezentarea menuului, trei subprograme la alegere pentru cele trei ordine de reacție. Concentrațiile inițiale, a s-au luat egale cu unitatea, ca și constantele de viteză, k.

S-au marcat de asemenea 2-3 timpi de înjumătățire succesivi, pentru a arăta că la reacțiile de ordinul 1, timpul de înjumătățire, $t_1/2$, este constant, independent de concentrația de la care se socotește, la reacțiile de ordinul 2 și 3 el crește cu scăderea concentrației.

Programele sînt scrise în BASIC, corespunzător calculatoarelor HC, TIM S și altele compatibile cu acestea, fără a apela la programe ajutătoare, putînd fi introduse de pe listing prin tastare în memoria calculatorului și apoi salvate pe bandă.

2. Aparatura necesară

- calculator HC sau compatibil, cu monitor (de preferință color);
- casetofon cu casetă.

3. Mod de lucru

3.1. Operații pregătitoare.

Se tastează programul CINETICA și se încarcă pe casetă.

3.2. Executarea demonstrației

Se încarcă programul de pe casetă și se pornește cu comanda RUN și ENTER. Se optează pentru ordinul dorit apăsînd tasta 1, 2

sau 3. Modelarea începe imediat. Durata este de 2 minute și jumătate pentru o cinetică. Schimbarea culorii sistemului se face după un procedeu aleator. După terminarea unei curbe și explicațiile de rigoare se pot trasa dreptele care indică timpii succesivi de înjumătățire prin comnada CONT și ENTER.

Optarea pentru alt ordin se face revenind cu RUN și ENTER.

Fig. IX. 1-3 ilustrează imaginea ecranului la sfîrșitul demonstrației pentru fiecare ordin.

Lucrarea IX.10.

MODELAREA LA CALCULATOR: EXPLOZIA TERMICA

1. Principiul și scopul demonstrației

Explozia termică (vezi lucrarea cu acest titlu) poate fi modelată la calculator prin reprezentarea curbelor pentru concentrație, temperatură și presiune în funcție de timp, paralel cu o modelare simplă a exploziei, în cazul descompunerii unui gaz, cum ar fi azometanul. Se observă o lungă perioadă de inducție, după care reacția se accelerează brusc, temperatura și presiunea crescînd vertiginos, în timp ce concentrația scade brusc.

2. Aparatura necesară

Ca la modelarea cineticii reacțiilor simple.

3. Mod de lucru

Se tastează programul EXPLOZIA TERMICA și se înregistrează pe casetă. In sală se introduce în memoria calculatorului programul de pe casetă și se pornește cu RUN și ENTER. Se introduc apoi datele cerute, entalpia de reacție (DH) și energia de activare (Ea), de preferință valorile propuse prin afișare.

După introducerea datelor (cu ENTER), programul intră în acțiune. Fig. IX.4 arată imaginea ecranului înainte de declanșarea violentă a reacției, iar fig. IX.5, după aceasta.

```
   1 REM "Cinetica chimica: la 1
0 este ordinul 1, la 1000 este o
rdinul 2, la 2000 este de ordinu
l 3"
   2 REM "cu CONT se marcheaza s
i timpii de injumatatire (se afl
a la 400, 1400 si 2400"
   3 PRINT AT 15,10;"Care ordin
?";AT 17,10; FLASH 1;"1, 2"; FLA
SH 0;" sau "; FLASH 1;"3 ?"; FLA
SH 0
   4 LET a$=INKEY$: IF a$="1" TH
EN GO TO 10
   5 IF a$="2" THEN GO TO 1000
   6 IF a$="3" THEN GO TO 2000
   7 GO TO 1
  10 CLS : INK 0
  11 PRINT AT 1,5;"CINETICA CHIM
ICA"
  20 PRINT AT 3,9;"ordinul I"
  30 PLOT 192,125: DRAW 5,-5,-1.
5: DRAW 0,-28: DRAW 18,0,5.8: DR
AW 0,28: DRAW 5,5,-1.5
  40 INK 5
  50 FOR j=24 TO 27: PRINT AT 18
,j;" ": NEXT j: FOR j=23 TO 28:
PRINT AT 17,j;" ": NEXT j: FOR i
=16 TO 13 STEP -1: FOR j=22 TO 2
9: PRINT AT i,j;" ": NEXT j: NEX
T i
  60 INK 0: PRINT AT 6,10;"A ->
P"
  70 INK 5: PRINT AT 7,10;" ": I
NK 1: PRINT AT 7,15;" "
  80 PLOT 8,88: DRAW 0,-80: DRAW
 160,0
  90 PLOT 9,88: PLOT 10,88
 100 FOR i=1 TO 5: PLOT 30*i+8,9
: PLOT 30*i+8,10: NEXT i
 110 PRINT AT 14,0;"c"
 120 PRINT AT 13,0;"^"
 130 PRINT AT 21,19;"5": PRINT A
T 21,16;"4": PRINT AT 21,12;"3":
 PRINT AT 21,8;"2": PRINT AT 21,
4;"1"
 140 PRINT AT 21,21;"timpul"
 200 LET k=1: LET co=1
 210 FOR t=0 TO 5 STEP .1
 220 LET c=co*EXP (-k*t)
 225 LET x=1-c: LET m=1
 230 INK 0: PLOT t*30+8,c*80+8:
PLOT t*30+8,x*80+8
 231 IF m>0 THEN INK 1: LET x=1-
c
 232 FOR i=13 TO 16
 235 FOR j=22 TO 29
 240 IF x>RND THEN PRINT AT i,j;
" "
 242 NEXT j
 244 NEXT i
 246 FOR j=23 TO 28
 250 IF x>RND THEN PRINT AT 17,j
;" "
 252 NEXT j
 254 FOR j=24 TO 27
 260 IF x>RND THEN PRINT AT 18,j
;" "
 270 NEXT j
 280 LET m=-m: IF m<0 THEN INK 5
: LET x=c: GO TO 232
 300 NEXT t
 310 STOP
 400 INK 0: PLOT 8,48: DRAW 30*L
N 2,0: DRAW 0,-40
 410 PLOT 30*LN 2+8,28: DRAW 30*
LN 2,0: DRAW 0,-20
 420 PLOT 60*LN 2+8,18: DRAW 30*
LN 2,0: DRAW 0,-10
 430 STOP
 440 CLS
1000 CLS : INK 0
     PRINT AT 1,5;"CINETICA CHIM
1000>CLS : INK 0
1010 PRINT AT 1,5;"CI[illegible]ICA CHIM
ICA"
1020 PRINT AT 3,8;"[illegible]ul II"
1030 PLOT 192,125: D[illegible] 5,-5,-1.
5: DRAW 0,-28: DRAW 1[illegible],5.8: DR
AW 0,28: DRAW 5,5,-1.5
1040 INK 5
1050 FOR j=24 TO 27: PRINT AT 1[illegible]
,j;" ": NEXT j: FOR j=23 TO 2[illegible]:
PRINT AT 17,j;" ": NEXT j: FOR i
=16 TO 13 STEP -1: FOR j=22 TO 2
9: PRINT AT i,j;" ": NEXT j: NEX
T i
1060 INK 0: PRINT AT [illegible]"A -[illegible]
P"
1070 INK 5: PRINT AT [illegible]
NK 1: PRINT AT 7,15;"
1080 PLOT 8,88: DRAW 0,-80: DRAW
 160,0
1090 PLOT 9,88: PLOT 10,88
1100 FOR i=1 TO 5: PLOT 30*i+8,9
: PLOT 30*i+8,10: NEXT i
1110 PRINT AT 14,0;"c"
1120 PRINT AT 13,0;"^"
1130 PRINT AT 21,19;"5": PRINT A
T 21,16;"4": PRINT AT 21,12;"3":
 PRINT AT 21,8;"2": PRINT AT 21,
4;"1"
1140 PRINT AT 21,21;"timpul"
1200 LET k=1: LET co=1
1210 FOR t=0 TO 5 STEP .1
1220 LET c=co/(1+k*co*t)
1225 LET x=1-c: LET m=1
1230 INK 0: PLOT t*30+8,c*80+8:
PLOT t*30+8,x*80+8
1231 IF m>0 THEN INK 1: LET x=1-
c
1232 FOR i=13 TO 16
1235 FOR j=22 TO 29
1240 IF x>RND THEN PRINT AT i,j;
" "
1242 NEXT j
1244 NEXT i
1246 FOR j=23 TO 28
1250 IF x>RND THEN PRINT AT 17,j
;" "
1252 NEXT j
1254 FOR j=24 TO 27
1260 IF x>RND THEN PRINT AT 18,j
;" "
1270 NEXT j
1280 LET m=-m: IF m<0 THEN INK 5
: LET x=c: GO TO 1232
1300 NEXT t
1310 STOP
1400 INK 0: PLOT 8,48: DRAW 30,0
: DRAW 0,-40
1410 PLOT 30+8,28: DRAW 60,0: DR
AW 0,-20
1420 STOP
1430 CLS
2000 CLS : INK 0
2010 PRINT AT 1,5;"CINETICA CHIM
ICA"
```

```
2000>CLS : INK 0
2010 PRINT AT 1.5;"CINETICA CHIM
ICA"
2020 PRINT AT 3,8;"ordinul III"
2030 PLOT 192.125: DRAW 5,-5,-1.
5: DRAW 0,-28: DRAW 18,0,5.8: DR
AW 0,28: DRAW 5,5.-1.5
2040 INK 5
2050 FOR j=24 TO 27: PRINT AT 18
,j;" ": NEXT j: FOR j=23 TO 28:
PRINT AT 17,j;" ": NEXT j: FOR i
=16 TO 13 STEP -1: FOR j=22 TO 2
9: PRINT AT i,j;" ": NEXT j: NEX
T i
2060 INK 0: PRINT AT 6,9;"3A ->
P"
2070 INK 5: PRINT AT 7,10;" ": I
NK 1: PRINT AT 7,15;" "
2080 PLOT 8,88: DRAW 0,-80: DRAW
 160,0
2090 PLOT 9,88: PLOT 10,88
2100 FOR i=1 TO 5: PLOT 30*i+8,9
: PLOT 30*i+8,10: NEXT i
2110 PRINT AT 14,0;"c"
2120 PRINT AT 13,0;"^"
2130 PRINT AT 21,19;"5": PRINT A
T 21,16;"4": PRINT AT 21,12;"3":
PRINT AT 21,8;"2": PRINT AT 21.
4;"1"
2140 PRINT AT 21,21;"timpul"
2200 LET k=1: LET co=1
2210 FOR t=0 TO 5 STEP .1
2220 LET c=co/SQR (1+2*k*co*co*t
)
2225 LET x=1-c
2230 INK 0: PLOT t*30+8,c*80+8:
PLOT t*30+8,x*80+8
2231 IF m>0 THEN INK 1: LET x=1-
c
2232 FOR i=13 TO 16
2235 FOR j=22 TO 29
2240 IF x>RND THEN PRINT AT i,j;
" "
2242 NEXT j
2244 NEXT i
2246 FOR j=2[illegible] 28
2250 IF x>RN[illegible] HEN PRINT AT 17,j
;" "
2252 NEXT j
2254 FOR j=24 TO 27
2260 IF x>RND THEN PRINT AT 18,j
;" "
2270 NEXT j
2280 LET m=-m: IF m<0 THEN INK 5
: LET x=c: GO TO 2232
2300 NEXT t
2310 STOP
2400 INK 0: PLOT 8,48: DRAW 45,0
: DRAW 0,-40
2410 PLOT 45+8,28: DRAW 180,0: D
RAW 0,-20
3000 OPEN #4,"a": LLIST #4,2000
```

EXPLOZIA TERMICA

```
 10>CLS
 20 PLOT 0.0: DRAW 0.175: DRAW
255.0: DRAW 0,-175: DRAW -255.0
 90 POKE USR "M"+1,BIN 00001000
 92 POKE USR "M"+2.BIN 00010100
 93 POKE USR "M"+3,BIN 00010100
 94 POKE USR "M"+4,BIN 00100010
 95 POKE USR "M"+5,BIN 00100010
 96 POKE USR "M"+6,BIN 01111111
 230 PRINT AT 3,3;"Durata modela
rii";AT 5,5;" pentru MH=41 kcal"
;AT 7,9;" si Ea=51 kcal";AT 9,1;
" este de 1 min si 20 sec."
 240 INPUT "entalpia de reactie
(de ex. -MH=41 kcal, pentru redu
cerea timpului de reactie la jum
atate la 82 kcal), -MH=";dh
 245 INPUT "energia de activare
(de ex. 51 kcal/mol pentru reduc
erea timpului la jumatate la 50
kcal), E=";ea
 250 CLS : INK 0: PRINT AT 1,7;"
EXPLOZIA TERMICA"
 251 PLOT 0,0: DRAW 0,175: DRAW
255,0: DRAW 0,-175: DRAW -255,0
 260 BORDER 1: PAPER 7
 270 FOR i=4 TO 6: FOR j=12 TO 1
6: PRINT AT i,j;" ": NEXT j: NEX
T i
 275 PRINT AT 4,13;"?AZO?";AT 5,
13;"?ME-?";AT 6.13;"?TAN?"
 280 PRINT AT 12.5; c=concentrat
ia": PRINT AT 13.5; T=temperatur
a": PRINT AT 14,5;"p=presiunea":
 PRINT AT 20,10;"timpul--->"
 300 LET v=1: LET te=600: LET no
=.02
 310 LET c=15: LET a=1e16: PRINT
 AT 2,25;"-MH=";dh
 320 LET dt=.01
 330 LET r=1.987: PRINT AT 4,26;
"Ea=";ea
 340 LET b=no
 350 INK 0: PRINT AT 9,0;"c";AT
18,1;"T";AT 19,2;"p";AT 19,12;"1
";AT 19,23;"2 sec"
 360 LET to=0: LET bo=no: LET te
o=te: LET po=.082*no*te
 400 FOR t=0 TO 2.5 STEP dt
 410 LET k=a*EXP (-1000*ea/(r*te
))
 420 LET db=k*b*dt
 430 LET b=b-db: IF b<=0 THEN IN
K 7: FOR i=4 TO 6: FOR j=12 TO 1
6: PRINT AT i,j;" ": NEXT j: NEX
T i: FOR i=2 TO 8 STEP 3: FOR j=
2 TO 26 STEP 5: INK 0: FLASH 1:
PRINT AT i,j;" ": NEXT j: NEXT i
: LET b=0: LET te=2700
 440 LET q=db*dh
 450 LET dte=1000*q/(c*no)
 455 LET p=no*.082*te/v
 457 LET u=10+100*to: LET w=100*
(t-to)
 460 PLOT 6+u,teo/20: DRAW w,(te
-teo)/20
 462 PLOT u,5000*bo: DRAW w,5000
*(b-bo)
 464 PLOT 10+u,25*po: DRAW w,25*
(p-po)
 465 IF b<=0 THEN BEEP .5,-7: BE
EP .4,-4: BEEP .3,1: BEEP .1,8:
FLASH 0
 466 LET to=t: LET teo=te: LET b
o=b: LET po=p
 470 LET te=te+dte
 480 NEXT t
 490  STOP
```

CINETICA CHIMICĂ

ordinul I

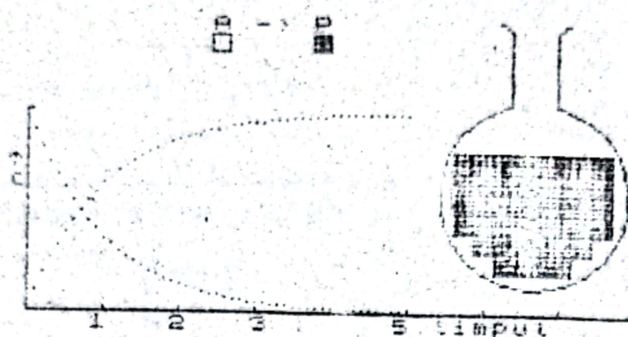



Fig. IX.1. fără timpi de înjumătățire

CINETICA CHIMICĂ

ordinul II

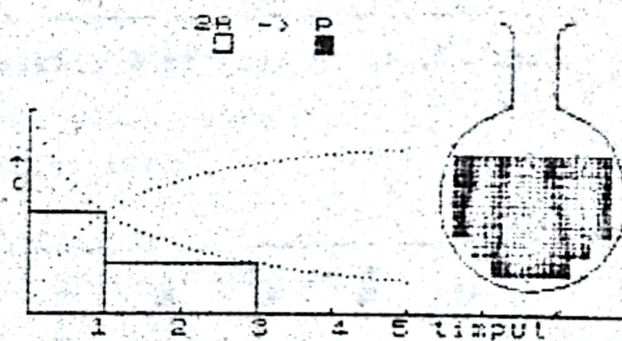



Fig. IX.2, cu timpi de înjumătățire

CINETICA CHIMICĂ

ordinul III

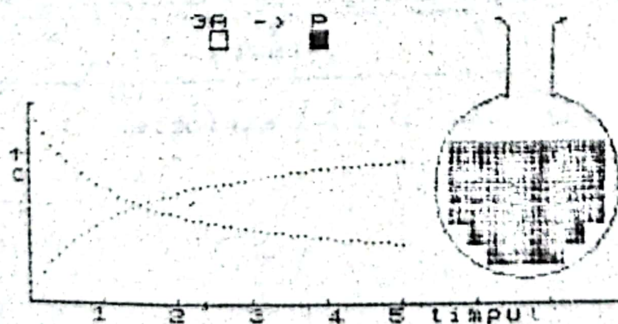



Fig. IX.3, fără timpi de înjumătățire

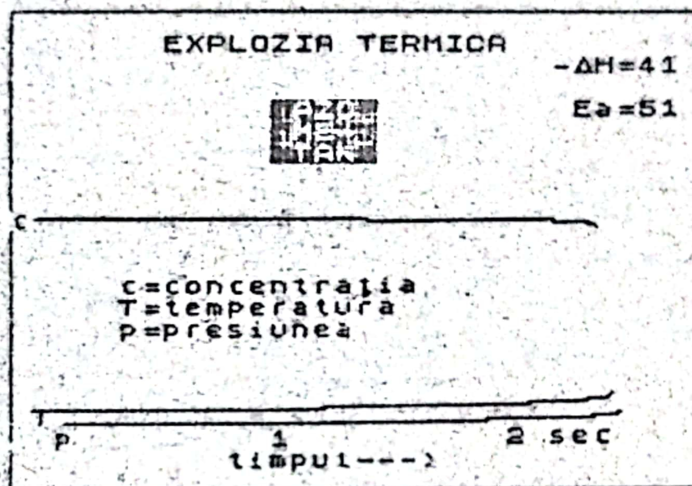



Fig. IX. 4. Inainte de explozie.

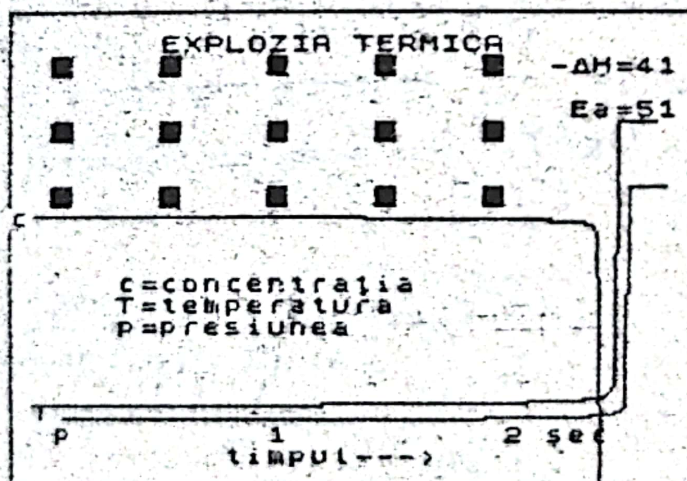



Fig. IX. 5. După explozie.

Anexa A.1. Barem de materiale care intră în dotarea posturilor de prim ajutor.

| Nr. crt. | Denumirea materialului | Unit. măs. | Cantit. | Obs. |
|---|---|---|---|---|
| | <u>Materiale de inventar</u> | buc. | | |
| 1. | Cutie de lemn 30x25x15 cm | buc. | 1 | |
| 2. | Pensă anatomică | " | 1 | |
| 3. | Foarfecă obişnuită | " | 1 | |
| 4. | Garou plastic 0,75 cm | " | 1 | |
| 5. | Deschizător de gură | " | 1 | |
| 6. | Pahar tip sport | " | 1 | |
| 7. | Sticlă de 100 ml | " | 1 | pt. alcool |
| 8. | Săpunieră din material plastic | " | 1 | |
| 9. | Prosop | " | 1 | |
| | <u>Materiale consumabile</u> | | | |
| 10. | Atele de placaj simplu | " | 2 | |
| 11. | Feşe tifon mici | " | 2 | In ambalaj de hîrtie |
| 12. | Feşe tifon mari | " | 4 | idem |
| 13. | Vată hidrofilă | pachet | 1 | |
| 14. | Ace de siguranţă | duzină | 1 | |
| 15. | Leocoplast 5/2 | cutie | 1 | |
| 16. | Saprosan pulbere | cutie | 1 | |
| 17. | Antinevralgice | buc. | 20 | |
| 18. | Alcool sanitar | ml | 100 | |
| 19. | Comprese sterile 10/8 x 50 | cutie | 1 | |
| 20. | Pansament 2/5 | buc. | 3 | |
| 21. | Săpun | " | 1 | |
| 22. | Creion | " | 1 | |
| 23. | Caiet | " | 1 | |

<u>NOTA</u>. Pentru materialele de inventar se stabileşte următoarea durată de utilizare: cutie de lemn - 10 ani; prosop- 3 ani; pensă - 3 ani; săpunieră - 3 ani; garou - 1 an; pahar tip sport - 5 ani; deschizător de gură - 2 ani.

Anexa C.1

Unitatea de învățămînt .............

Facultatea .........................

Catedra ............................

Fișa colectivă de instructaj

Intocmită la data de .......................

Subsemnatul(a) ..................... avînd funcția de .................... asistat de ........................... am procedat astăzi ................... la instruirea unui număr de .......... studenți din grupa ....... , specificați în tabelul anexat, în probleme de protecție a muncii specifice laboratorului de chimie.

Prezentul instructaj este valabil pe o perioadă de șase luni de la .................... pînă la ....................

Materialul predat : .................................................
.........................................................................
.........................................................................
.........................................................................

Semnături :

Instructor, Asistat,

Tabel nominal

Anexă la fișa colectivă de instructaj din ..............
................ pentru grupa ...............

Am luat cunoștință de cele consemnate în fișa colectivă de instructaj

| Nr. crt. | Numele și prenumele | Semnătura studentului |
|---|---|---|
| 1. | | |
| 2. | | |
| 3. | | |
| . | | |
| . | | |
| . | | |

Anexa III.1. Entalpii de formare standard

a. Combinații anorganice

| Substanța | $\Delta H^o_{298}$, (kJ/mol) | Substanța | $\Delta H^o_{298}$(kJ/mol) |
|---|---|---|---|
| $Ag_2S_{(s)}$ | - 33,2 | $MgO_{(s)}$ | - 601,24 |
| $AgCl_{(s)}$ | -126,8 | $MgCO_{3(s)}$ | -1096,21 |
| $Al_2O_3$(corindon) | -1675,7 | $MnO_{2(s)}$ | - 519,65 |
| C (diamant) | 1,897 | $Mn_2O_{3(s)}$ | - 959,65 |
| CO(g) | -110,5 | $NH_3$(g) | - 46,19 |
| $CO_2$(g) | -393,51 | $NH_4Cl$(s) | - 315,39 |
| $CaCO_3$ (calcit) | -1206,8 | NO(g) | 90,37 |
| CaO (s) | -635,1 | $NO_2$(g) | 33,89 |
| $Ca(OH)_2$(s) | -986,2 | NaCl (s) | - 410,9 |
| $Cr_2O_3$(s) | -1141 | NaOH (s) | - 426,6 |
| CuO(s) | - 165,3 | $PbO_2$(s) | - 276,6 |
| CuS(s) | - 48,5 | $Pb_3O_4$(s) | - 734,5 |
| FeO(s) | - 263,68 | PbS(s) | - 94,28 |
| $Fe_3O_4$(s) | -1117,71 | $SO_2$(g) | - 296,9 |
| $Fe_2O_3$(s) | - 821,32 | $SO_3$(g) | - 395,2 |
| $FeS_2$(s) | - 177,40 | $H_2S$ (g) | - 20,15 |
| $H_2O$ (g) | - 241,84 | $SnO_2$(s) | - 580,8 |
| $H_2O$ (l) | - 285,84 | $WO_3$(s) | - 842,91 |
| HCl (g) | - 92,30 | ZnO (s) | - 349,0 |
| KCl (s) | - 435,86 | ZnS(s) | - 201 |
| $KClO_3$(s) | - 391,20 | $ZnCO_3$(s) | - 810,7 |

b. Substanțe organice

| | | | |
|---|---|---|---|
| $CH_4$(g) metan | - 74,85 | $C_2H_5OH$(l) etanol | - 277,5 |
| $C_2H_6$(g) etan | - 84,67 | $C_2H_5OH$(g) | - 235,3 |
| $C_2H_4$(g) etenă | 52,28 | $CH_2O$(g) formaldehidă | - 155,9 |
| $C_2H_2$(g) acetilenă | 226,75 | HCOOH(l) ac.formic | - 422,8 |
| $CH_3OH$(g) metanol | - 201,2 | $CH_3COOH$(l) ac.acetic | - 484,9 |
| $CH_3OH$(l) metanol | - 238,7 | $C_6H_6$(l) benzen | 49,04 |

c. Ioni hidrați (soluție infinit diluată)

| Ionul | $\Delta H^o_{298}$(kJ/mol) | Ionul | $\Delta H^o_{298}$(kJ/mol) | Ionul | $\Delta H^o_{298}$(kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|---|
| $Al^{3+}$ | -524,7 | $H^+$ | 0 | $Cl^-$ | - 167,46 |
| $Ca^{2+}$ | -542,97 | $Na^+$ | -239,66 | $NO_3^-$ | - 206,57 |
| $Fe^{2+}$ | - 87,9 | $NH_4^+$ | -132,80 | $OH^-$ | - 229,94 |
| $Fe^{3+}$ | - 47,7 | $Zn^{2+}$ | -154,42 | $SO_4^{2-}$ | - 907,51 |

Anexa IV.1. Potențialele standard ale unor elemente

| Nr. crt. | Reacția de electrod | $\varepsilon^0$, volți |
|---|---|---|
| 1 | $K \rightleftharpoons K^+ + e^-$ | - 2,92 |
| 2 | $Na \rightleftharpoons Na^+ + e^-$ | - 2,71 |
| 3 | $Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2\ e^-$ | - 2,34 |
| 4 | $Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3\ e^-$ | - 1,66 |
| 5 | $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\ e^-$ | - 0,76 |
| 6 | $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2\ e^-$ | - 0,44 |
| 7 | $Co \rightleftharpoons Co^{2+} + 2\ e^-$ | - 0,29 |
| 8 | $Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2\ e^-$ | - 0,25 |
| 9 | $Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2\ e^-$ | - 0,136 |
| 10 | $Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\ e^-$ | -0,13 |
| 11 | $1/2\ H_2 \rightleftharpoons H^+ + e^-$ | 0 |
| 12 | $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2\ e^-$ | + 0,34 |
| 13 | $Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$ | + 0,79 |
| 14 | $Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3\ e^-$ | + 1,42 |

Anexa IV.2. Elemente chimice

| Denumirea | Simbol | Număr atomic | Masa atomică |
|---|---|---|---|
| Actiniu | Ac | 89 | 227 |
| Aluminiu | Al | 13 | 26,981 |
| Americiu | Am | 95 | 243 |
| Antimoniu | Sb | 51 | 121,75 |
| Argint | Ag | 47 | 107,87 |
| Argon | Ar | 18 | 39,948 |
| Arsen | As | 33 | 74,922 |
| Astatin | At | 85 | 210 |
| Aur | Au | 79 | 196,967 |
| Azot | N | 7 | 14,007 |
| Bariu | Ba | 56 | 137,34 |
| Beriliu | Be | 4 | 9,012 |
| Berkeliu | Bk | 97 | 247 |
| Bismut | Bi | 83 | 208,98 |
| Bor | B | 5 | 10,811 |
| Brom | Br | 35 | 79,909 |
| Cadmiu | Cd | 112,40 | 112,40 |
| Calciu | Ca | 20 | 40,08 |
| Californiu | Cf | 98 | 251 |
| Carbon | C | 6 | 12,011 |
| Ceriu | Ce | 58 | 140,12 |
| Cesiu | Cs | 55 | 132,905 |
| Clor | Cl | 17 | 35,453 |
| Cobalt | Co | 27 | 58,933 |
| Crom | Cr | 24 | 51,996 |
| Cupru | Cu | 29 | 63,54 |
| Curiu | Cm | 96 | 247 |
| Dispresiu | Dy | 66 | 162,50 |
| Einsteiniu | Es | 99 | 254 |
| Erbiu | Er | 68 | 167,26 |
| Europiu | Eu | 63 | 151,96 |
| Fier | Fe | 26 | 55,847 |
| Fermiu | Fm | 100 | 253 |
| Fluor | F | 9 | 18,998 |
| Fosfor | P | 15 | 30,974 |
| Franciu | Fr | 87 | 223 |

| 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|---|---|---|
| Gadoliniu | Gd | 64 | 157,25 |
| Galiu | Ga | 31 | 69,72 |
| Germaniu | Ge | 32 | 72,59 |
| Hafniu | Hf | 72 | 178,49 |
| Heliu | He | 2 | 4,003 |
| Hidrogen | H | 1 | 1,007897 |
| Holmiu | Ho | 67 | 164,93 |
| Indiu | In | 49 | 114,82 |
| Iod | J | 53 | 126,904 |
| Iridiu | Ir | 77 | 192,2 |
| Kripton | Kr | 36 | 83,80 |
| Lantan | La | 57 | 138,91 |
| Lawrenciu | Lw | 103 | 257 |
| Litiu | Li | 3 | 6,939 |
| Luteţiu | Lu | 71 | 174,97 |
| Magneziu | Mg | 12 | 24,312 |
| Mangan | Mn | 25 | 54,938 |
| Mendeleeviu | Md | 101 | 256 |
| Mercur | Hg | 80 | 200,59 |
| Molibden | Mo | 42 | 95,94 |
| Neodim | Nd | 60 | 144,24 |
| Neon | Ne | 10 | 20,183 |
| Neptuniu | Np | 93 | 237 |
| Nichel | Ni | 28 | 58,71 |
| Niobiu | Nb | 41 | 92,906 |
| Nobeliu | No | 102 | 254 |
| Osmiu | Os | 76 | 190,2 |
| Oxigen | O | 8 | 15,99931 |
| Paladiu | Pd | 46 | 106,4 |
| Platină | Pt | 78 | 195,09 |
| Plumb | Pb | 82 | 207,19 |
| Plutoniu | Pu | 94 | 242 |
| Poloniu | Po | 84 | 210 |
| Potasiu | K | 19 | 39,102 |
| Prascodim | Pr | 59 | 140,907 |
| Prometiu | Pm | 61 | 147 |
| Protactiniu | Pa | 91 | 231 |
| Radiu | Ra | 88 | 226 |

| 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|---|---|---|
| Radon | Rn | 86 | 222 |
| Reniu | Re | 76 | 186,2 |
| Rodiu | Rh | 45 | 102,90 |
| Rubidiu | Rb | 37 | 85,47 |
| Ruteniu | Ru | 44 | 101,07 |
| Samariu | Sm | 62 | 150,35 |
| Scandiu | Sc | 21 | 44,956 |
| Seleniu | Se | 34 | 78,96 |
| Siliciu | Si | 14 | 28,086 |
| Sodiu | Na | 11 | 22,989 |
| Staniu | Sn | 50 | 118,69 |
| Stronţiu | Sr | 38 | 87,62 |
| Sulf | S | 16 | 32,064 |
| Taliu | Tl | 81 | 204,37 |
| Tantal | Ta | 73 | 180,948 |
| Techneţiu | Tc | 43 | 99 |
| Telur | Te | 52 | 127,60 |
| Terbiu | Tb | 65 | 158,924 |
| Titan | Ti | 22 | 47,90 |
| Toriu | Th | 90 | 232,04 |
| Tuliu | Tm | 69 | 168,934 |
| Uraniu | U | 92 | 238,03 |
| Vanadiu | V | 23 | 50,942 |
| Wolfram | W | 74 | 183,85 |
| Xenon | Xe | 54 | 131,30 |
| Yterbiu | Yb | 70 | 173,04 |
| Ytriu | Y | 39 | 88,905 |
| Zinc | Zn | 30 | 65,37 |
| Zirconiu | Zr | 40 | 91,22 |

ANEXA V.1.1.

SOLUTII DE CURATIRE CHIMICA A PRODUSILOR DE COROZIUNE

| Materialul | Reactivi | Timp, [min] | Temperatură, [°C] | Observații |
|---|---|---|---|---|
| Aliaje de aluminiu | 2% $CrO_3$; 5% $H_3PO_4$ | 10 | 79-85 | Se aplică atunci cînd utilizarea acidului azotic nu a dat rezultat. |
| Fier și oțel | 20% NaOH 200 g/t pulbere de zinc | 5 | Fierbere | |
| | HCl conc. 50 g/t $SnCl_2$+2 0 g/l $SbCl_3$ | Pînă la curățire. | Rece | |
| Cupru și aliajele de cupru | 15-20% HCl sau 5-10 % $H_2SO_4$ | 2-3<br>2-3 | Temp.ambiantă | Pînă la luciu metalic |
| Magneziu și aliaje de magneziu | 15% $CrO_3$ 1% $AgCrO_4$ | 15 | Fierbere | Evitarea contaminării cu cloruri. |
| Nichel și aliaje de nichel | 15-20% HCl sau 10% $H_2SO_4$ | Pînă la curățire | Temp.ambiantă | |
| Oțel inoxidabil | 10% $HNO_3$ | Pînă la cărăți-re. | Fierbere | |
| Staniu și aliaje de staniu | 15% $Na_3PO_4$ | 10 | Fierbere | - |
| Zinc | 10% $NH_4Cl$ se continuă cu 5% $CrO_3$ și 1% $AgNO_3$ | 5<br>20s | Fierbere | Pînă la luciu metalic |
| | Soluție concentrată de $H_3C-COONH_4$ | Pînă se curăță | Temp.ambiantă | Pînă la luciu metalic |
| | 100 g/t NaOH | 15 | Temp.ambiantă | Pînă la luciu metalic. |

**Anexa VII.1. Presiunea vaporilor saturaţi de apă la diferite temperaturi, mm col. Hg.**

| Temp. °C | 0,0 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 4,579 | 4,647 | 4,715 | 4,785 | 4,855 |
| ⋮ | | | | | |
| 15 | 12,788 | 12,953 | 13,121 | 13,290 | 13,461 |
| 16 | 13,634 | 13,809 | 13,987 | 14,166 | 14,347 |
| 17 | 14,530 | 14,715 | 14,903 | 15,092 | 15,284 |
| 18 | 15,477 | 15,673 | 15,871 | 16,071 | 17,272 |
| 19 | 16,477 | 16,685 | 16,894 | 17,105 | 17,319 |
| 20 | 17,535 | 17,753 | 17,753 | 17,794 | 18,422 |
| 21 | 18,650 | 18,880 | 19,113 | 19,349 | 19,587 |
| 22 | 19,827 | 20,070 | 20,316 | 20,565 | 20,815 |
| 23 | 21,068 | 21,324 | 21,583 | 21,845 | 22,110 |
| 24 | 22,377 | 22,648 | 22,922 | 23,198 | 23,476 |
| 25 | 23,756 | 24,039 | 24,326 | 24,617 | 24,912 |
| 26 | 25,209 | 25,509 | 25,812 | 26,117 | 26,426 |
| 27 | 26,739 | 27,055 | 27,374 | 27,695 | 28,028 |
| 28 | 28,349 | 28,680 | 29,015 | 29,354 | 29,697 |
| 29 | 30,043 | 30,392 | 30,745 | 31,102 | 31,461 |
| 30 | 31,824 | 32,191 | 32,561 | 32,934 | 33,312 |
| 31 | 33,695 | 34,082 | 34,471 | 34,874 | 35,261 |
| 32 | 35,663 | 36,068 | 36,477 | 36,891 | 37,308 |
| 33 | 37,729 | 38,155 | 38,584 | 39,018 | 39,457 |
| 34 | 39,898 | 40,344 | 40,796 | 41,251 | 41,710 |
| 35 | 42,175 | 42,644 | 43,117 | 43,595 | 44,078 |
| 36 | 44,563 | 45,054 | 45,549 | 46,050 | 46,556 |
| 37 | 47,067 | 47,582 | 48,102 | 48,627 | 49,157 |
| 38 | 49,692 | 50,231 | 50,774 | 51,223 | 51,879 |
| 39 | 52,442 | 53,009 | 53,580 | 54,156 | 54,737 |
| 40 | 55,324 | 55,910 | 56,51 | 57,11 | 57,72 |
| ⋮ | | | | | |
| 100 | 760,00 | 765,45 | 770,93 | 776,44 | 782,00 |

Anexa VII.2. Transformarea densității $d_{15,56}^{15,56}$ în $d_4^{20}$ și invers

| Densitatea $d_{15,56}^{15,56}$ de trecut în $d_4^{20}$ sau invers | Numărul ce trebuie scăzut, respectiv adăugat, la densitate | Densitatea $d_{15,56}^{15,56}$ de trecut în $d_4^{20}$ sau invers | Numărul ce trebuie scăzut, respectiv adăugat la densitate |
|---|---|---|---|
| 0,700 ... 0,710 | 0,0051 | 0,830...0,840 | 0,0044 |
| 0,710 ... 0,720 | 0,0050 | 0,840...0,850 | 0,0043 |
| 0,720 ... 0,730 | 0,0050 | 0,850...0,860 | 0,0042 |
| 0,730 ... 0,740 | 0,0049 | 0,860...0,870 | 0,0042 |
| 0,740 ... 0,750 | 0,0049 | 0,870...0,880 | 0,0041 |
| 0,750 ... 0,760 | 0,0048 | 0,880...0,890 | 0,0041 |
| 0,760 ... 0,770 | 0,0048 | 0,890...0,900 | 0,0040 |
| 0,770 ... 0,780 | 0,0047 | 0,900...0,910 | 0,0040 |
| 0,780 ... 0,790 | 0,0046 | 0,910...0,920 | 0,0039 |
| 0,790 ... 0,800 | 0,0046 | 0,920...0,930 | 0,0038 |
| 0,800 ... 0,810 | 0,0045 | 0,930...0,940 | 0,0038 |
| 0,810 ... 0,820 | 0,0045 | 0,940...0,950 | 0,0037 |
| 0,820 ... 0,830 | 0,0044 | | |

Anexa VII.3. Coeficient de corecție pentru temperatură

| Densitate $d_4^t$ | Coeficient de corecție C la o variație a temp. de 1°C | Densitate $d_4^t$ | Coeficient de corecție C la o variație a temp., de 1°C |
|---|---|---|---|
| 0,70 | 0,000910 | 0,86 | 0,000685 |
| 0,71 | 0,000884 | 0,87 | 0,000673 |
| 0,72 | 0,000870 | 0,88 | 0,000660 |
| 0,73 | 0,000857 | 0,89 | 0,000647 |
| 0,74 | 0,000844 | 0,90 | 0,000633 |
| 0,75 | 0,000831 | 0,91 | 0,000620 |
| 0,76 | 0,000818 | 0,92 | 0,000607 |
| 0,77 | 0,000805 | 0,93 | 0,000594 |
| 0,78 | 0,000792 | 0,94 | 0,000581 |
| 0,79 | 0,000778 | 0,95 | 0,000567 |
| 0,80 | 0,000765 | 0,96 | 0,000554 |
| 0,81 | 0,000752 | 0,97 | 0,000541 |
| 0,82 | 0,000738 | 0,98 | 0,000528 |
| 0,83 | 0,000712 | | |
| 0,85 | 0,000699 | | |

## Bibliografie

1. Dumitru, Gh., Ilieş,M., Ioniţă,R., Stoian,A., Kuzman Anton,R., Mihăilă,Gh. şi Demian,N., Chimie pentru ingineri mecanici, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1981.
2. Vermeşan,E., Horovitz,O., Pică,E., Damian,L. şi Sîrbu,C., Chimie - lucrări practice, I.P.C.N, 1988.
3. Mihăilă,Gh., Luca,C. şi Bezdadea,M., Lucrări practice de chimie, I.P.I., 1978.
4. Onu,P., Naum,N., Gânju,D. şi Leonte,A., Lucrări practice de chimie generală şi analize tehnice, I.P.I., 1987.
5. Mironescu,M., Tutoveanu,A., Tehnica lucrărilor de laborator, Editura tehnică, Bucureşti, 1967.
6. Calu,N., Berdan,I. şi Sandu,I., Indrumar de lucrări practice de chimie anorganică, partea I, I.P.I, 1989.
7. Tomescu, M. şi Cihodaru,L., Aplicaţii de calcul chimic pentru ingineri, Editura tehnică, Bucureşti, 1983.
8. Demian, N., Butuceanu,E., Demetrescu,I., Iurconi,E. şi Popescu, B., Aplicaţii şi probleme de chimie generală, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1980.
9. Mărculeţiu,V.T., Stoica,L. şi Constantinescu,I., Aplicaţii de calcul în chimia generală şi anorganică, Editura tehnică, Bucureşti, 1981.
10. Niac,G., Voiculescu,V., Bâlea,I. şi Preda,M., Formule, tabele, probleme de chimie fizică, Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1984.
11. Davies,Jr.J.E., Mac Nab,W.K., Haenisch,E.L., Mc Clellan,A.L. şi O'Connor, R.P.,"Chimie" experienţe şi principii, Editura ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1983.
12. Liteanu,C. şi Hopîrteanu,E., Chimie analitică cantitativă -Volumetria, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1979.
13. Vermeşan,E., Ionescu,I. şi Urseanu,A., Chimie metalurgică,Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1981.
14. Pavelescu,D., Muşat,M. şi Tudor,A., Tribologie, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1977.
15. Marincaş,D. şi Negruş,E., Combustibili, lubrefianţi şi materiale speciale pentru automobile, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1977.

16. Bozzelli,J.W. şi Barat,R.B., J.Chem.Educ., 56, 675 (1979).
17. Kaufman,G.B., J.Chem.Educ., 58, 802 (1981).
18. Pascal,P., Nouveau traite de chimie minerale, vol.II.1, Mason, Paris, 1966, p.523.
19. Anderson,R.C., J.Chem.Educ., 44, 248 (1967).
20. Celdran,R. şi Gonzalo,P., J.Chem.Educ., 65, 730 (1988).
21. Bieger,Th.N., J.Chem.Educ., 56, 409 (1979).
22. East,G.C. şi Hassel,S., J.Chem.Educ.,60, 69 (1983).
23. Orchard,S.W., J.Chem.Educ., 58, 409 (1981).
24. Chesick,J.B., J.Chem.Educ., 65, 599 (1988).
25. Niac,G., Fişe de chimie fizică - Termodinamica şi cinetica, Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1982, p.103.